

С.А.Дзюба

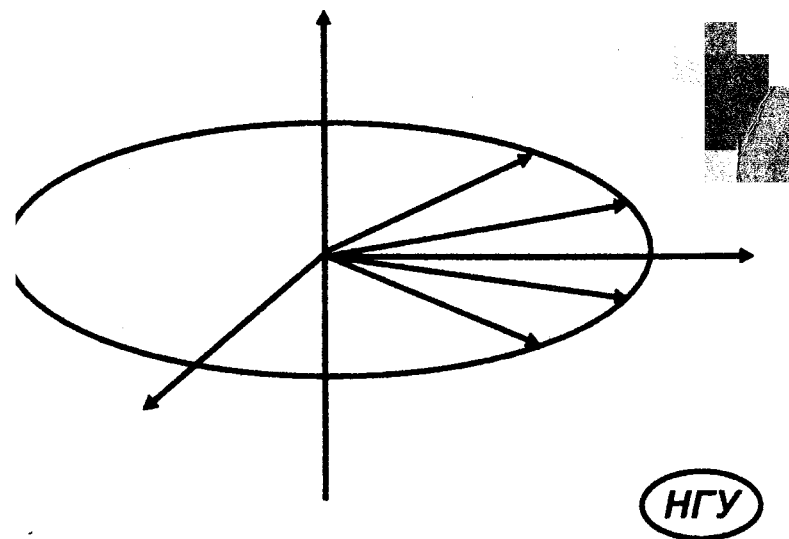
ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть II

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА
И РЕЛАКСАЦИЯ

Часть III

ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ



МИНИСТЕРСТВО
ОБЩЕГО И ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

С.А.ДЗЮБА

ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть II
СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ

Часть III
ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

НОВОСИБИРСК
1997

Дзюба С.А. Основы магнитного резонанса. Часть II: Спиновая динамика и релаксация. Часть III: Импульсные методы: Учеб. пособие / Новосиб. ун-т. Новосибирск, 1997. 138 с.

Изложены основные принципы спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В данных частях II и III описываются результаты взаимодействия спинов со средой и различных внешних воздействий на спиновую систему. Особое внимание уделяется современным методам и современным физико-химическим приложениям магнитного резонанса.

Предназначено для студентов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области физико-химических и биофизических приложений ЯМР и ЭПР.

© Новосибирский государственный
университет, 1997

Первая часть данного учебного пособия под названием "Основы магнитного резонанса. Часть I. Спектры магнитного резонанса" вышла в издательстве НГУ в 1994 г. В ней излагались физические основы резонансных явлений для ядерных и электронных спинов в магнитном поле. В настоящих второй и третьей частях описываются проявления в магнитном резонансе взаимодействия спиновой системы со средой и различных внешних воздействий на спиновую систему, таких как динамика молекул, химическая реакция, резонансная накачка уровней, импульсное резонансное воздействие. Особое внимание уделяется современным импульсным методам магнитного резонанса, включая двумерную фурье-спектроскопию в ЯМР и спиновое эхо в ЭПР.

Особенностью магнитного резонанса как метода исследования является его неразрывная связь во многих случаях с конкретными физико-химическими явлениями. Например, эффекты обмена в спектрах непосредственно связаны с молекулярным механизмом, приводящим к такому обмену. Спектральные проявления химической поляризации электронов и ядер невозможно обсуждать без детального описания химической реакции и т.д. Во всех этих случаях изложение материала выходит за рамки чистой спектроскопии, привлекаются представления и понятия соответствующих других дисциплин.

С учебной литературой по магнитному резонансу сейчас дело обстоит неудовлетворительно. Фактически после выхода в 1970 г. очень хорошей книги А. Керрингтона и Э. Мак-Лечлана "Магнитный резонанс и его применение в химии" больше учебников на русском языке не выпускалось. К настоящему времени магнитный резонанс шагнул, однако, далеко вперед. Целью данного пособия является стремление восполнить возникший таким образом пробел в учебной литературе. Автор пытался, опираясь на основополагающие принципы квантовой механики, достигнуть последовательного и строгого изложения. Пособие написано на основе курса лекций, читавшихся в течение ряда лет студентам кафедры химической физики физфака НГУ.

Автор выражает глубокую благодарность академику Ю.Н. Молину, член-корреспонденту РАН Ю.Д. Цветкову, кандидатам физ.-мат. наук А.Г. Марьясову и П.А. Пуртову за полезные обсуждения текста рукописи. Особенно автор признателен Ю.Д. Цветкову за многолетнюю совместную исследовательскую работу в области магнитного резонанса, которая существенным образом повлияла на создание данной книги.

Часть II. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ

Глава 13. УРАВНЕНИЯ БЛОХА

13.1 Движение магнитного момента

Для описания временных эффектов в магнитном резонансе во многих случаях удобно применять классические представления о движении макроскопического вектора намагниченности. В постоянном магнитном поле \mathbf{H}_0 имеем (см. п. 1.5)

$$\mathbf{M}_0 = \chi \mathbf{H}_0, \quad \text{где} \quad \chi = \frac{Ng_N^2 \beta_N^2 I(I+1)}{3kT}. \quad (13.1)$$

(Для простоты здесь принимается, что магнитная восприимчивость есть скаляр.)

Допустим, мы каким-то образом вывели систему из равновесия (например, изменили направление поля). Уравнение (13.1) уже не будет справедливо, так как оно описывает только стационарную ситуацию. Уравнение движения магнитного момента известно из электродинамики

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H} \quad (13.2)$$

Везде, где это не оговаривается особо, величину γ мы будем считать положительной (как для большинства ядер). Для электронных спинов знак в правой части (13.2) необходимо взять отрицательным.

Перепишем (13.2) в уравнение для трех компонент вектора \mathbf{M} . Пусть $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 = (0, 0, H_0) = \text{const}$ и $\omega_0 = \gamma H_0$

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y, \\ \frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x, \\ \frac{dM_z}{dt} = 0. \end{cases} \quad (13.3)$$

Решение этой системы дается формулами (1.8), приведем здесь его еще раз:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_x(0) \cos \omega_0 t + M_y(0) \sin \omega_0 t, \\ M_y(t) &= -M_x(0) \sin \omega_0 t + M_y(0) \cos \omega_0 t, \\ M_z(t) &= M_z(0). \end{aligned} \quad (13.4)$$

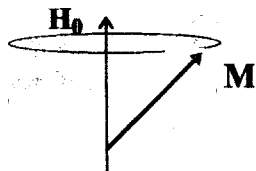


Рис. 13.

Эти уравнения описывают прецессию вектора \mathbf{M} вокруг внешнего поля \mathbf{H}_0 с частотой ω_0 - см. рис. 13.1 (ларморова прецессия). Причем прецессия происходит в направлении "левого винта", движущегося вдоль \mathbf{H}_0 . Для электронных спинов направление прецессии совпадает с направлением правого винта.

Уравнения (13.4) не описывают, однако, движения к равновесному состоянию (13.1), в котором поперечные компоненты намагниченности равны нулю, а продольная компонента равна стационарной намагниченности M_0 . Действительно, из (13.4) и рис. 13.1 видно, что величины продольной и поперечной намагниченностей в ходе прецессии не меняются. Релаксация к равновесному состоянию происходит благодаря действующим на спиновую систему локальным микроскопическим полям молекулярного происхождения. Например, для молекул жидкости основным источником такого поля является дипольное магнитное поле ядер. Молекулы жидкости быстро и случайным образом вращаются, дипольное поле при этом флуктуирует из-за своей анизотропии.

Оказывается, что усредненное действие достаточно быстро флуктуирующих молекулярных полей приводит, как это будет показано в гл. 15, к экспоненциальной релаксации. Формально экспоненциальную релаксацию можно описать с помощью так называемых уравнений Блоха.

13.2 Уравнения Блоха

К правым частям уравнений (13.3) добавим новые члены, описывающие экспоненциальную релаксацию:

$$\begin{cases} \frac{dM_x}{dt} = \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}, \\ \frac{dM_y}{dt} = -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T}. \end{cases} \quad (13.5)$$

где T_2 и T_1 - константы, имеющие размерность времени. Они называются соответственно временем поперечной и продольной релаксации. С последним мы уже имели дело (см. п. 1.6). Ниже будет показано, что оба определения времени T_1 эквивалентны. Уравнения (13.5) называются уравнениями Блоха.

Из уравнений Блоха следует, что M_x и M_y экспоненциально стремятся к нулю при $t \rightarrow \infty$. Решение для M_z имеет простой вид

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0)) \exp(-t/T_1) \quad (13.6)$$

Оно описывает установление равновесия для продольной намагниченности.

Теперь посмотрим, что произойдет при включении переменного магнитного поля $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{H}_0$. Для этого удобно перейти во вращающуюся систему координат.

13.3. Вращающаяся система координат, эффективное поле

Введем систему координат, которая вращается с частотой ω вокруг оси \tilde{Z} лабораторной системы координат. Ее оси обозначим как X, Y, Z (Z совпадает с Z). Пусть при $t = 0$ обе системы координат совпадают, а вращение осуществляется в "левую" сторону (см. рис. 13.2).

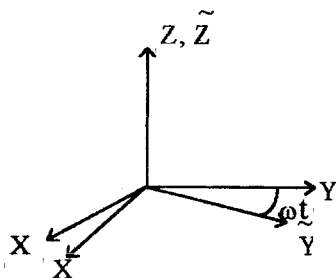


Рис. 13.2

Тогда соотношения между координатами произвольной точки пространства в обеих системах имеют вид

$$\begin{aligned} x &= \tilde{x} \cos \omega t + \tilde{y} \sin \omega t, \\ y &= -\tilde{x} \sin \omega t + \tilde{y} \cos \omega t, \\ z &= \tilde{z}. \end{aligned} \quad (13.7a)$$

С использованием комплексных переменных эти равенства могут быть записаны в компактном виде

$$\begin{aligned} x + iy &= (\tilde{x} + i\tilde{y}) e^{-i\omega t} \\ z &= \tilde{z}. \end{aligned} \quad (13.7b)$$

Если указанная точка неподвижна во вращающейся системе (т.е. вращается вместе с ней), то из (13.7) следует

$$\frac{dx}{dt} = \omega \tilde{y}, \quad \frac{dy}{dt} = -\omega \tilde{x}, \quad \frac{dz}{dt} = 0. \quad (13.8a)$$

Введем вектор угловой скорости вращения $\Omega = (0, 0, -\omega)$ (знак минус потому, что вращение в левую сторону). Тогда из (13.8a) следует, что изменение со временем некоторого неподвижного во вращающейся системе вектора \mathbf{a} определяется уравнением

$$\frac{d\mathbf{a}}{dt} = \Omega \times \mathbf{a} \quad (13.8b)$$

Обозначим $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ орты вращающейся системы координат. Для их производных по времени справедливо равенство (13.8b). Возьмем производную по времени от намагниченности $\mathbf{M} = \tilde{M}_x \mathbf{i} + \tilde{M}_y \mathbf{j} + \tilde{M}_z \mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{M}}{dt} &= \frac{d\tilde{M}_x}{dt} \mathbf{i} + \frac{d\tilde{M}_y}{dt} \mathbf{j} + \frac{d\tilde{M}_z}{dt} \mathbf{k} + \tilde{M}_x \frac{d\mathbf{i}}{dt} + \tilde{M}_y \frac{d\mathbf{j}}{dt} + \tilde{M}_z \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \\ &= \frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} + \Omega \times \mathbf{M}, \end{aligned} \quad (13.9)$$

где $\frac{\delta}{\delta t}$ означает, что производная берется во вращающейся системе координат. Перепишем (13.9) с учетом (13.2) в виде

$$\frac{\delta \mathbf{M}}{\delta t} = \frac{d\mathbf{M}}{dt} - \Omega \times \mathbf{M} = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_0 + \mathbf{M} \times \Omega = \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}}, \quad (13.10)$$

где введено эффективное поле

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_0 + \Omega/\gamma \quad (13.11)$$

Таким образом приходим к важному выводу, что уравнение движения (13.2) для \mathbf{M} пригодно и во вращающейся системе координат, если вместо \mathbf{H} подставить \mathbf{H}_{eff} .

Из (13.11) видно, что если $\Omega = \Omega_0 \equiv \gamma \mathbf{H}_0$, то $\mathbf{H}_{\text{eff}} = 0$. В этом случае во вращающейся системе координат вектор \mathbf{M} неподвижен.

13.4. Классическое описание резонанса

Пусть теперь включено осциллирующее поле $2H_1 \cos \omega t$ в плоскости xu лабораторной системы координат (смысл коэффициента 2 станет сейчас понятен). Для определенности пусть вектор \mathbf{H}_1 будет направлен вдоль оси X , т.е. в

покомпонентной записи пусть он имеет вид $2H_1 \cos \omega t = 2H_1(\cos \omega t, 0, 0)$. Формально правую часть можно разбить на два слагаемых

$$H_1(\cos \omega t, \sin \omega t, 0) + H_1(\cos(-\omega t), \sin(-\omega t), 0). \quad (13.12)$$

Как показано на рис. 13.3, это сумма двух векторов, вращающихся в противоположные стороны.

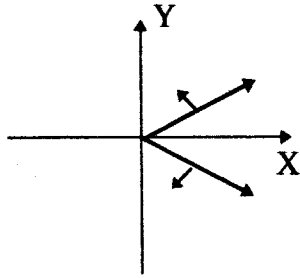


Рис. 13.3

Перейдем теперь во вращающуюся с частотой ω систему координат. Здесь один вектор неподвижен, а второй вращается с очень большой частотой 2ω . Последним поэтому можно пренебречь. Таким образом, все эффекты воздействия H_1 можно рассматривать для поля, поляризованного по кругу. Во вращающейся системе координат такой вектор H_1 неподвижен, что упрощает рассмотрение.

Вместо (13.11) для эффективного поля во вращающейся системе координат теперь имеем

$$H_{\text{eff}} = H_0 + \omega/\gamma + H_1 \quad (13.13)$$

Пусть для определенности поляризованный по кругу вектор H_1 направлен во вращающейся системе координат вдоль оси \tilde{X} . Тогда $H_{\text{eff}} = (H_1, 0, (\omega_0 - \omega)/\gamma)$ (см. рис. 13.4). Вектор M прецессирует во вращающейся системе координат вокруг H_{eff} . Такое движение принято называть *нутацией* или *осцилляциями Торри*. Частота прецессии есть

$$\Omega = \gamma H_{\text{eff}} = \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}, \quad (13.14)$$

где $\omega_1 = \gamma H_1$.

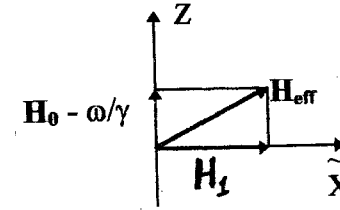


Рис. 13.4

При $\omega = \omega_0$ вектор M прецессирует вокруг оси \tilde{X} . В этом случае амплитуда изменения проекции M_z принимает максимальное значение. Эта амплитуда быстро затухает с изменением ω , стремясь к нулю при $|\omega - \omega_0| \gg \omega_1$. Это и есть резонанс с точки зрения классического движения вектора намагниченности. Ширина резонанса определяется соотношением $|\omega - \omega_0| \approx \omega_1$. При выполнении условия

$$\omega_1 \gg |\omega - \omega_0| \quad (13.15)$$

вектор H_{eff} близок к оси \tilde{X} , и можно поэтому говорить о приблизительном выполнении есть условия резонанса.

При резонансе частота прецессии ω_1 . Угол поворота при этом намагниченности при включении импульса переменного поля длительности t_p есть

$$\Theta = \omega_1 t_p. \quad (13.16)$$

Формулы (13.15) и (13.16) имеют фундаментальное значение для импульсных методов в магнитном резонансе (см. ч. III).

Отметим, что при произвольном соотношении между ω_0 и ω_1 угол поворота намагниченности Θ относительно оси Z определяется из соотношения

$$\cos \Theta = 1 - \frac{2\omega_1^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2} \sin^2 \frac{t_p}{2} \sqrt{(\omega_0 - \omega)^2 + \omega_1^2}. \quad (13.17)$$

(Читателю предлагается убедиться в этом самому.)

13.5. Стационарное решение уравнений Блоха

Запишем уравнения Блоха во вращающейся системе координат. Для этого в (13.2) в качестве магнитного поля подставляем \mathbf{H}_{eff} . Если поляризованное по кругу переменное поле \mathbf{H}_1 направлено вдоль оси \tilde{X} , то вместо (13.5) тогда будем иметь

$$\begin{cases} \frac{d\tilde{M}_x}{dt} = (\omega_0 - \omega)\tilde{M}_y - \frac{\tilde{M}_x}{T_2}, \\ \frac{d\tilde{M}_y}{dt} = -(\omega_0 - \omega)\tilde{M}_x + \omega_1 M_z - \frac{\tilde{M}_y}{T_2}, \\ \frac{dM_z}{dt} = -\omega_1 \tilde{M}_y - \frac{M_z - M_0}{T_1}. \end{cases} \quad (13.18)$$

(Отметим, что $\tilde{M}_z = M_z$). Данные уравнения при постоянных

ω_0 и ω_1 имеют стационарное решение, когда $\frac{d\tilde{\mathbf{M}}}{dt} = 0$. Любое другое решение должно экспоненциально к нему стремиться. После несложных алгебраических преобразований для стационарного решения можно получить

$$\tilde{M}_x = \frac{(\omega_0 - \omega)\omega_1 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0,$$

$$\tilde{M}_y = \frac{\omega_1 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0, \quad (13.19)$$

$$M_z = \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0.$$

Стационарное решение означает, что вектор намагниченности неподвижен во вращающейся системе координат.

Намагниченности \tilde{M}_x и \tilde{M}_y можно изобразить фазовой диаграммой (рис. 13.5).

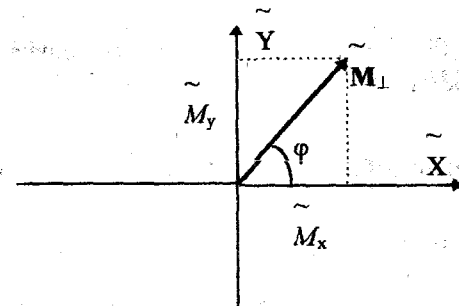


Рис. 13.5

Поперечная намагниченность $\tilde{\mathbf{M}}_1$ отстает от \mathbf{H}_1 на угол φ , определяемый из соотношения $\operatorname{ctg} \varphi = (\omega_0 - \omega)T_2$. При этом $\operatorname{ctg} \varphi$ меняет знак при прохождении резонанса, а φ изменяется на 180° при изменении $(\omega_0 - \omega)$ от $-\infty$ до ∞ . Если спектрометр магнитного резонанса осуществляет детектирование обеих компонент поперечной намагниченности, говорят о *квадратурном детектировании*.

Если $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$, то из (13.19) следует, что $M_z \approx M_0$ и $\tilde{M}_1 \approx \omega_1 T_2 M_0 \ll M_0$ (это понадобится нам в п. 14.2).

13.6. Поглощаемая мощность

Теперь рассмотрим вопрос о величине поглощаемой мощности переменного магнитного поля. Из термодинамики известно, что работа, совершаемая источниками внешнего магнитного поля над парамагнетиком при бесконечно малом изменении поля для изотермического процесса, есть $dA = -\mathbf{M}d\mathbf{H}$. Отсюда

$$\frac{dA}{dt} = -\mathbf{M} \frac{d\mathbf{H}}{dt} \quad (13.20)$$

В лабораторной системе координат $\mathbf{H}_1 = (2H_1 \cos \omega t, 0, 0)$. Тогда

$$\frac{d\mathbf{H}}{dt} = \frac{d\mathbf{H}_1}{dt} = (-2H_1 \omega \sin \omega t, 0, 0) \quad (13.21)$$

Опять будем рассматривать стационарный случай. Используя для вектора \mathbf{M} соотношение (13.7а), получаем

$$\frac{dA}{dt} = 2\tilde{M}_x \omega H_1 \sin \omega t \cos \omega t + 2\tilde{M}_y \omega H_1 \sin^2 \omega t \equiv \tilde{M}_y \omega H_1 \quad (13.22)$$

Последнее равенство здесь получено при усреднении осциллирующих членов.

Таким образом, частотная зависимость потерь определяется \tilde{M}_y (ω влияет слабо). Поэтому \tilde{M}_y определяет сигнал поглощения. при этом \tilde{M}_x определяет сдвиг по фазе по отношению к \mathbf{H}_1 (сигнал дисперсии). При резонансе дисперсия равна нулю.

13.7. Комплексная восприимчивость

При малых $\omega_1 \ll (T_1 T_2)^{-1/2}$ (13.19) можно переписать в виде

$$\begin{aligned} \tilde{M}_x &= \chi' H_1, \\ \tilde{M}_y &= \chi'' H_1, \\ M_z &= M_0, \end{aligned} \quad (13.23)$$

где введены обозначения

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{(\omega_0 - \omega) \gamma T_2^2 M_0}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}, \\ \chi'' &= \frac{\gamma T_2^2 M_0}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}. \end{aligned} \quad (13.24)$$

Введем поперечные комплексные намагниченности $\tilde{M}_\perp = \tilde{M}_x + i\tilde{M}_y$ во вращающейся системе координат и $M_\perp = M_x + iM_y$ в лабораторной системе координат. Из (13.7б) и (13.23) следует, что

$$M_\perp = \chi(\omega) H_1 e^{-i\omega t} \quad (13.25)$$

где $\chi(\omega)$ - комплексная восприимчивость,

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (13.26)$$

Так как величина $H_1 e^{-i\omega t}$ есть не что иное как комплексное выражение для поляризованного по кругу переменного магнитного поля (ср. (13.12)), то формулу (13.25) можно рассматривать как аналог выражения (13.1).

Мнимая часть $\chi(\omega)$ определяет поглощение энергии переменного поля, а действительная - дисперсию.

13.8. Форма линии и насыщение

Перепишем (13.22) с учетом (13.19) в виде

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\omega}{\gamma} \frac{2P}{1+2PT_1} M_0, \quad (13.27)$$

где

$$P = \frac{1}{2} \frac{\omega_1^2 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (13.28)$$

Похожее выражение уже встречалось для разницы населенностей уровней (см. (1.42)). При малых ω_1 , когда $2PT_1 \ll 1$,

$$\frac{dA}{dt} \cong \pi \frac{\omega}{\gamma} \omega_1^2 M_0 g(\omega_0 - \omega), \quad (13.29)$$

где

$$g(\omega_0 - \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2} \quad (13.30)$$

Это лоренцева форма линии. Она нормирована

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\omega_0 - \omega) d\omega = 1 \quad (13.31)$$

Ее ширина $1/T_2$.

Пусть $2PT_1$ теперь произвольное. Перепишем (13.27) в виде

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\omega}{\gamma} \omega_1^2 \frac{1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \frac{T_2'}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2'^2} M_0 \quad (13.32)$$

где

$$\frac{T_2'}{T_2} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega_1^2 T_1 T_2}} \quad (13.33)$$

Выражение (13.32) также описывает лоренцеву линию с шириной, определяемой на этот раз (13.33). Видно, что эта ширина растет с увеличением ω_1 . При $\omega = \omega_0$ (резонанс)

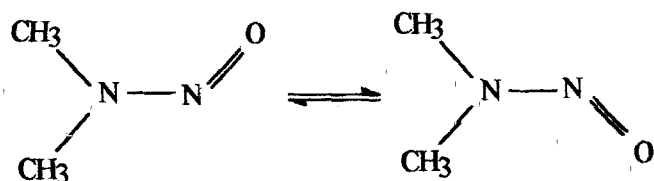
$$\frac{dA}{dt} = \frac{\omega}{\gamma} \omega_1^2 T_2 \frac{1}{1 + \omega_1^2 T_1 T_2} M_0. \quad (13.34)$$

При $\omega_1^2 T_1 T_2 \gg 1$ величина поглощаемой мощности как функция ω_1 выходит на предельное значение. Этот предел пропорционален скорости отвода энергии в решетку $1/T_1$. Данный эффект называется насыщением магнитного резонанса (см. также п. 1.6).

14.1. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса

Положения резонансных частот спинов могут меняться вследствие молекулярных движений. Примеры этого будут даны ниже. В данной главе будет показано, что спектры магнитного резонанса оказываются зависящими от частоты движений. Это открывает возможность изучения молекулярных движений методами ЯМР и ЭПР.

В молекуле N,N-диметилнитроамин имеет место заторможенное внутреннее вращение вокруг N-N связи:



При низких температурах, когда вращение отсутствует, спектр ЯМР протонов состоит из двух линий, соответствующих разным значениям химсдвига протонов двух метильных групп. Размораживание вращения при высоких температурах приводит к тому, что обе группы протонов постоянно обмениваются друг с другом. В пределе, когда скорость обмена очень высока, все протоны становятся эквивалентными. Интуитивно понятно, что обе линии в спектре должны при этом слиться в одну. Такие эффекты действительно наблюдаются на эксперименте, они называются эффектами обмена (или химического обмена) в спектрах магнитного резонанса. Типичные изменения спектра, происходящие при повышении температуры в случае обмена между двумя положениями, показаны на рис. 14.1.

Кроме вращения вокруг связи молекула может испытывать и другие самые разнообразные конформационные переходы - изомеризация типа кресло-ванна для циклических молекул и т.п. При этом обмениваться могут целые группы линий. В жидкости важным источником эффектов обмена является вращение молекулы как целого. Именно эти обменные процессы ответственны, например, за исчезновение диполь-

дипольного уширения линий. В некоторых случаях это вращение важно и для твердых тел (см. п. 7.4).

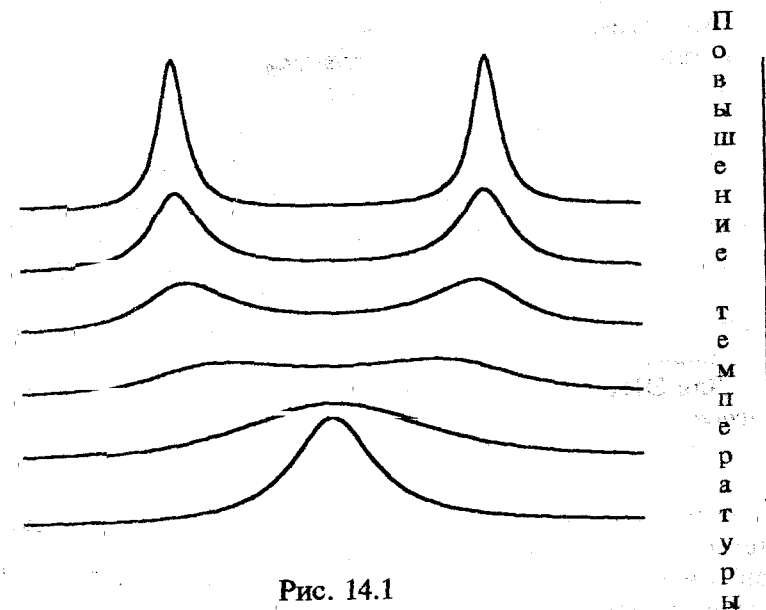
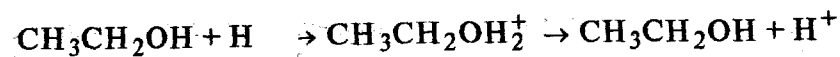


Рис. 14.1

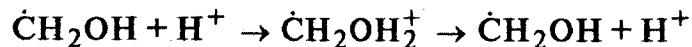
К эффектам обмена может приводить и химическая реакция. Рассмотрим это на примере реакции протонного обмена. Спектр ЯМР протонов в этиловом спирте $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ в водном растворе имеет разный вид в зависимости от pH: в нейтральной среде сигнал от метиленовой CH_2 группы расщеплен на квартет из-за взаимодействия с тремя протонами метильной группы, каждая из линий этого квартета расщеплена дополнительно на дублет из-за взаимодействия с гидроксильным протоном; в кислой же среде последнее расщепление пропадает. Эти изменения связаны с протеканием реакций



Действительно, расщепление линии ЯМР метиленовой группы из-за спин-спинового взаимодействия J с гидроксильным протоном определяется двумя возможными значениями

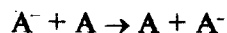
величины Jm , где m - проекция спина этого протона, $m = \pm 1/2$. Протонный обмен приводит из-за быстрой флуктуации m к усреднению этого расщепления.

Аналогичные эффекты имеют место в ЭПР. Например, для метанольного радикала в подкисленном растворе также известна реакция протонного обмена



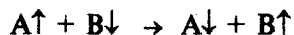
В спектре ЭПР при этом пропадает расщепление из-за СТВ с гидроксильным протоном. Аналогично рассмотренному выше случаю протонного обмена в ЯМР здесь флуктуирует "сверхтонкое поле" $am/g\beta$, где a - константа СТВ с гидроксильным протоном.

Для ЭПР известны также эффекты обмена из-за *переноса электрона*



(где, например, A и A^\cdot - молекула и анион бензола). В отсутствие обмена спектр ЭПР в жидкости состоит из набора разрешенных линий сверхтонкой структуры, обусловленной взаимодействием с ядрами. Важно при этом отметить, что спектр ЭПР одиночного радикала (разумеется, гипотетический) состоит всего лишь из одной линии, соответствующей какому-то определенному набору ядерных спиновых состояний. При каждом акте переноса электрона происходит случайное изменение этого набора, и в результате происходит обмен между линиями разных компонент сверхтонкой структуры. При быстрой перезарядке спектр в итоге коллапсирует в одну линию.

Спиновый обмен. При столкновении парамагнитных частиц в растворе спиновые состояния партнеров могут обмениваться:



Эта реакция происходит из-за обменного взаимодействия в момент контакта частиц. При этом происходят такие же спектральные изменения, что и в предыдущем случае переноса электрона.

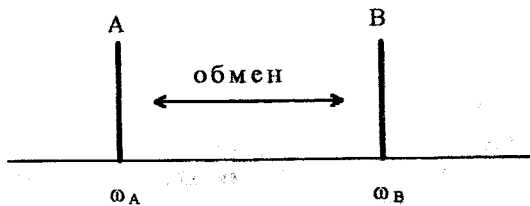
Спин-спиновое взаимодействие с *быстрорелаксирующими ядрами* в ЯМР приводит к уширению линий и усреднению спин-спиновых взаимодействий. Например, в ЯМР аммиака NH_3 линии протонов очень уширены за счет квадрупольной релаксации ядер азота. В хлороформе CHCl_3 спин-спиновое взаимодействие протонов с ядрами хлора по этой же причине полностью усредняется.

Специфические обменные эффекты возникают для ядерных спинов в парамагнитных (т.е. содержащих неспаренные электроны) системах. Вообще говоря, ЯМР в таких системах наблюдать нельзя, т.к. на ядро действует очень большое эффективное магнитное поле электронного спина. Пусть, например, имеется радикал в растворе, содержащий одно ядро с изотропной константой СТВ, равной a . Тогда это поле $H_e = -am_S / g_N \beta_N$, где m_S - проекция электронного спина. Для типичных значений a для органических радикалов H_e порядка $10^3 - 10^4$ Гс. Ситуация меняется, если электронный спин быстро релаксирует так, что $aT_1 \ll 1$. Тогда ядро чувствует только среднее поле $H_e = -am_S / g_N \beta_N$ и наблюдение ЯМР становится возможным. Из (1.33) следует, что $m_S = g\beta S(S+1) / 3kT$. Это поле приводит к сдвигу резонанса на $\frac{g\beta S(S+1)}{g_N \beta_N 3kT}$. Такой сдвиг называется *сдвигом Найта* по имени его первооткрывателя. Впервые он наблюдается в металлах, где парамагнетизм обусловлен электронами проводимости. Наблюдается он также в спектрах ЯМР свободных радикалов и ионов.

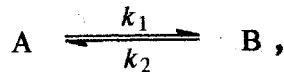
Перейдем теперь к теоретическому описанию эффектов обмена.

14.2. Модифицированные уравнения Блоха

Рассмотрим случай обмена между двумя положениями в спектре



Как было видно из п. 14.1 (первый пример), это соответствует протеканию реакции



где k_1 и k_2 - константы скоростей для прямой и обратной реакций. Для этой реакции справедливы известные уравнения химической кинетики

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1[A] + k_2[B], \\ \frac{dB}{dt} &= k_1[A] - k_2[B]. \end{aligned} \quad (14.1)$$

Введем намагниченности M^A и M^B , соответствующие двум возможным состояниям частицы. Будем считать, что при перескоках между состояниями оси квантования спинов не меняются (так называемый *адиабатический обмен*). Тогда можно считать, что вектора намагниченностей пропорциональны концентрациям. Поэтому для них можно написать аналогичные (14.1) уравнения

$$\begin{aligned} \left[\frac{dM^A}{dt} \right]_{\text{обмен}} &= -k_1 M^A + k_2 M^B, \\ \left[\frac{dM^B}{dt} \right]_{\text{обмен}} &= k_1 M^A - k_2 M^B. \end{aligned} \quad (14.2)$$

Введем $\tau_A = 1/k_1$, $\tau_B = 1/k_2$. Комбинируя эти уравнения с уравнениями Блоха (13.18), получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{M}_x^A}{dt} &= \Delta\omega_A \tilde{M}_y^A - \frac{\tilde{M}_x^A}{T_{2A}} - \frac{\tilde{M}_x^A}{\tau_A} + \frac{\tilde{M}_x^B}{\tau_B}, \\ \frac{d\tilde{M}_y^A}{dt} &= \omega_1 M_z^A - \Delta\omega_A \tilde{M}_x^A - \frac{\tilde{M}_y^A}{T_{2A}} - \frac{\tilde{M}_y^A}{\tau_A} + \frac{\tilde{M}_y^B}{\tau_B}, \\ \frac{d\tilde{M}_z^A}{dt} &= -\omega_1 \tilde{M}_y^A - \frac{M_z^A - M_0^A}{T_{1A}} - \frac{\tilde{M}_z^A}{\tau_A} + \frac{\tilde{M}_z^B}{\tau_B}, \\ \frac{d\tilde{M}_x^B}{dt} &= \Delta\omega_B \tilde{M}_y^B - \frac{\tilde{M}_x^B}{T_{2B}} - \frac{\tilde{M}_x^B}{\tau_B} + \frac{\tilde{M}_x^A}{\tau_A}, \\ \frac{d\tilde{M}_y^B}{dt} &= \omega_1 M_z^B - \Delta\omega_B \tilde{M}_x^B - \frac{\tilde{M}_y^B}{T_{2B}} - \frac{\tilde{M}_y^B}{\tau_B} + \frac{\tilde{M}_y^A}{\tau_A}, \\ \frac{d\tilde{M}_z^B}{dt} &= -\omega_1 \tilde{M}_y^B - \frac{M_z^B - M_0^B}{T_{1A}} - \frac{\tilde{M}_z^B}{\tau_B} + \frac{\tilde{M}_z^A}{\tau_A}. \end{aligned} \quad (14.3)$$

где $\Delta\omega_{A,B} = \omega_{A,B} - \omega$, $\omega_1 = \gamma H_1$. Эти уравнения получили название уравнений Блоха, модифицированных с учетом обмена или просто модифицированных уравнений Блоха.

Отметим, что данные уравнения неприменимы в случае, когда направление оси квантования спинов при обмене изменяется, например, при электронном обмене между по-разному ориентированными молекулами при сильной анизотропии g -фактора (так называемый *неадиабатический обмен*).

Для расчета формы линии поглощения необходимо знать $\tilde{M}_y = \tilde{M}_y^A + \tilde{M}_y^B$. Будем искать стационарное решение (14.3), когда производные равны нулю. Также будем считать, что амплитуда переменного поля ω_1 достаточно мала, так что $\omega_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ (отсутствие насыщения). Последнее условие приводит к тому, что $M_z^A \approx M_0^A$, $M_z^B \approx M_0^B$ (см. конец п. 13.5) и уравнения для z -компонент намагниченностей в (14.3) становятся несущественными.

Уравнения для поперечных намагниченностей можно упростить, введя комплексные переменные

$$\begin{aligned} G_A &= \tilde{M}_x^A - iM_y^B, \\ G_B &= \tilde{M}_x^B - iM_y^A. \end{aligned} \quad (14.4)$$

Введем также вероятности найти частицу в состоянии А и В

$$\begin{aligned} P_A &= \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B}, \\ P_B &= \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B}, \end{aligned} \quad (14.5)$$

причем $P_A + P_B = 1$, $M_0^A = P_A M_0$, $M_0^B = P_B M_0$. Полная намагниченность есть $M_0 = M_0^A + M_0^B$. Также введем

$$\begin{aligned} \eta_A &= \frac{1}{T_{2A}} - i\Delta\omega_A, \\ \eta_B &= \frac{1}{T_{2B}} - i\Delta\omega_B. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Комбинируя попарно уравнения системы (14.3) (первое со вторым и четвертое с пятым) для стационарного случая получаем

$$\begin{aligned} G_A \eta_A + \frac{G_A}{\tau_A} - \frac{G_B}{\tau_B} &= -i\omega_1 M_0 P_A, \\ G_B \eta_B + \frac{G_B}{\tau_B} - \frac{G_A}{\tau_A} &= -i\omega_1 M_0 P_B. \end{aligned} \quad (14.7)$$

Введем приведенное время обмена

$$\tau = \frac{\tau_A \tau_B}{\tau_A + \tau_B}. \quad (14.8)$$

Решение системы (14.7) с учетом (14.5) можно представить в виде

$$G = G_A + G_B = -\omega_1 M_0 \frac{1 + \tau P_A \eta_B + \tau P_B \eta_A}{P_A \eta_A + P_B \eta_B + \tau \eta_A \eta_B}. \quad (14.9)$$

Форма линии поглощения определяется, как обычно, $\tilde{M}_y = -\text{Im}\{G\}$.

Общее выражение (14.9) дает полное описание эффектов обмена между двумя положениями. Расчет по этой формуле для разных времен τ дает хорошее согласие с экспериментом. При этом оказывается, что вид спектра определяется величиной безразмерного параметра $\tau|\omega_A - \omega_B|$.

Рассмотрим два возможных здесь предельных случая.

14.3. Медленный обмен

Пусть скорость обмена достаточно мала, так что

$$\frac{1}{\tau} \ll |\omega_A - \omega_B|. \quad (14.10)$$

Будем также считать, что $T_{2A,B}^{-1} \ll |\omega_A - \omega_B|$. Последнее условие означает, что линии в отсутствие обмена не перекрываются. Тогда при $\omega \approx \omega_A$ имеем $|\eta_B| \gg |\eta_A|$. Из (14.10) следует, что $\tau|\eta_B| \gg 1$. Аналогично при $\omega \approx \omega_B$ имеем $|\eta_A| \gg |\eta_B|$, $\tau|\eta_A| \gg 1$. Тогда из общей формулы (14.9) сразу следует

$$\begin{aligned} G|_{\omega \approx \omega_A} &\approx G_A \approx -i\omega_1 M_0 P_A \frac{1}{\eta_A + \frac{1}{\tau_A}}, \\ G|_{\omega \approx \omega_B} &\approx G_B \approx -i\omega_1 M_0 P_B \frac{1}{\eta_B + \frac{1}{\tau_B}}. \end{aligned} \quad (14.11)$$

Отсюда

$$\begin{aligned}\tilde{M}_y|_{\omega \approx \omega_A} &\approx \omega_1 M_0^A \frac{T'_{2A}}{1 + \Delta \omega_A^2 T_{2A}'^2}, \\ \tilde{M}_y|_{\omega \approx \omega_B} &\approx \omega_1 M_0^B \frac{T'_{2B}}{1 + \Delta \omega_B^2 T_{2B}'^2}.\end{aligned}\quad (14.12)$$

где введены новые временные константы T'_{2A} и T'_{2B} , определяемые соотношениями

$$\begin{aligned}\frac{1}{T'_{2A}} &= \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A}, \\ \frac{1}{T'_{2B}} &= \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B}.\end{aligned}\quad (14.13)$$

Таким образом, спектр при выполнении условий (14.10) состоит по-прежнему из двух лоренцевых линий, уширенных, однако, на величину, равную обратному времени жизни в соответствующем состоянии. Условие (14.10) определяет случай медленного обмена.

Отметим, что формулу (14.11) можно было бы получить сразу из уравнений (14.7), если в первом из них положить равным нулю G_B , а во втором соответственно G_A .

14.4. Быстрый обмен

Рассмотрим противоположный случай, когда

$$\frac{1}{\tau} \gg |\omega_A - \omega_B|. \quad (14.14)$$

Также будем считать, что в отсутствие обмена линии разделяются, т.е. что $T_{2A,B}^{-1} \ll |\omega_A - \omega_B|$. Тогда условие (14.14) означает, что в уравнении (14.9) мы можем считать, что $\tau P_A \eta_B \ll 1$ и $\tau P_B \eta_A \ll 1$. Преобразуем его к виду

$$G \approx -i\omega_1 M_0 \frac{1}{(1 - \tau P_A \eta_B - \tau P_B \eta_A)(P_A \eta_A + P_B \eta_B + \tau \eta_A \eta_B)}. \quad (14.15)$$

Это выражение путем не очень сложных преобразований приводится к виду

$$G \approx -i\omega_1 M_0 \frac{1}{P_A \eta_A + P_B \eta_B - \tau P_A P_B (\eta_A - \eta_B)^2}. \quad (14.16)$$

Эта формула описывает лоренцеву линию на частоте $\bar{\omega} = P_A \omega_A + P_B \omega_B$ с шириной

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} + P_A P_B (\omega_A - \omega_B)^2 \tau. \quad (14.17)$$

Этот эффект слияния двух линий в одну называется обменным сужением спектра.

Введем второй момент спектра в отсутствие обмена

$$\Delta_2 = P_A (\omega_A - \bar{\omega})^2 + P_B (\omega_B - \bar{\omega})^2. \quad (14.18)$$

Тогда (14.17) можно переписать в виде

$$\frac{1}{T_2} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} + \Delta_2 \tau, \quad (14.19)$$

т.е. уширение этой линии пропорционально произведению $\Delta_2 \tau$.

14.5. Обмен по нескольким положениям

Примерами такого обмена являются реакции переноса электрона и спинового обмена (см. п. 14.1). Например, в случае электронного переноса между молекулой и анион-радикалом бензола имеет место обмен по семи положениям, так как спектр ЭПР анион-радикала бензола состоит из семи линий СТС.

Пусть τ - время обмена (например, время переноса электрона). Уравнения (14.7) можно обобщить на случай обмена по многим положениям следующим образом:

$$-G_i \eta_i - \frac{G_i}{\tau} (1 - P_i) + \frac{P_i}{\tau} \sum_{j \neq i} G_j = i \omega_1 M_0 P_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (14.20)$$

где индекс i - номер компоненты спектра (не путать с мнимой единицей), N - число положений. С вероятностью $(1 - P_i)/\tau$ спин перескакивает в другую компоненту, а P_i/τ - это вероятность того, что спин перейдет из всех других компонент в данную.

При медленном обмене для $j \neq i$ $G_j \approx 0$ для частот ω вблизи ω_i (см. п. 14.3). Из (14.20) тогда сразу получаем

$$G|_{\omega \approx \omega_i} \approx G_i \approx -i \omega_1 M_0 \frac{P_i}{\eta_i + \frac{1}{\tau} (1 - P_i)}. \quad (14.21)$$

Отсюда следует, что каждая из линий имеет ширину

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \frac{1 - P_i}{\tau}. \quad (14.22)$$

Отметим, что компоненты с малой интенсивностью (P_i мало) уширяются сильнее.

Для получения решения в общем случае перепишем (14.20) в виде

$$G_i = (G - i \omega_1 M_0 \tau) \frac{P_i}{1 + \tau \eta_i}, \quad (14.23)$$

где $G = \sum_i G_i$. Теперь просуммируем по всем индексам i левую и правую части (14.23). Получим

$$G = (G - i \omega_1 M_0 \tau) \sum_i \frac{P_i}{1 + \tau \eta_i}. \quad (14.24)$$

Отсюда

$$G = -i \omega_1 M_0 \tau \frac{\sum_i \frac{P_i}{1 + \tau \eta_i}}{1 - \sum_i \frac{P_i}{1 + \tau \eta_i}}. \quad (14.25)$$

Представив единицу в знаменателе этого выражения как $\sum_i P_i$, преобразуем его следующим образом:

$$G = -i \omega_1 M_0 \frac{\sum_i \frac{P_i}{1 + \tau \eta_i}}{\sum_i \frac{P_i \eta_i}{1 + \tau \eta_i}}. \quad (14.26)$$

Форма спектра определяется, как обычно, мнимой частью этого выражения.

Случай быстрого обмена соответствует условию $|\omega_i - \omega_j| \ll 1$. Это означает, что величины $\tau \eta_i$ в (14.26) можно считать малыми параметрами. Тогда числитель в (14.26) можно представить как величину, обратную $1 + \tau \sum_i P_i \eta_i$, а знаменатель как $\sum_i P_i \eta_i (1 - \tau \eta_i)$. Произведя перемножение этих двух выражений и пренебрегая квадратичными по τ членами, (14.26) преобразуется к виду

$$G_i = -i \omega_1 M_0 \frac{1}{\sum_i P_i \eta_i - \tau \sum_i P_i (\eta_i - \sum_j P_j \eta_j)^2}. \quad (14.27)$$

Данный результат означает, что в спектре наблюдается только одна линия с центром в центре тяжести исходного спектра $\bar{\omega} = \sum_i P_i \omega_i$ и шириной

$$\frac{1}{T_2'} = \frac{1}{T_2} + \Delta_2 \tau, \quad (14.28)$$

где Δ_2 - второй момент исходного спектра

$$\Delta_2 = \sum_i P_i (\omega_i - \bar{\omega})^2 \quad (14.29)$$

(ср. (14.18), (14.19)).

Видно, что результаты в предельных случаях медленного и быстрого обмена аналогичны рассмотренной выше ситуации обмена между двумя положениями.

15.1. Продольная и поперечная релаксация

Релаксацией называется процесс установления равновесия в какой-либо системе. Для системы спинов в магнитном поле существует два вида релаксации: продольная - для спиновых компонент, параллельных H_0 , и поперечная - для перпендикулярных. Продольная релаксация включает обмен зеемановской энергией с решеткой. Поэтому она называется также спин-решеточной релаксацией. Поперечная релаксация может происходить без обмена энергией с решеткой, она определяет установление равновесия внутри спиновой системы. Она называется также спин-спиновой релаксацией. Если процесс установления равновесия экспоненциальный, вводятся времена релаксации T_1 и T_2 соответственно. Как мы видели из решения уравнений Блоха, T_1 определяет степень насыщения спиновой системы при данной мощности переменного поля, T_2 - ширину линии в отсутствие насыщения.

За релаксацию ответственны различные магнитные взаимодействия со спином, которые случайным образом меняются во времени. Например, для ядерных спинов в жидкости ими являются диполь-дипольные взаимодействия между ядерными спинами. Из-за вращения молекул эти взаимодействия флуктуируют со временем. Они не влияют на положение резонансных линий (усредняются до нуля), но играют важную роль в спиновой релаксации. В данной главе мы получим общие формулы для расчета времен T_1 и T_2 . Конкретные механизмы релаксации будут рассмотрены в гл. 16.

15.2. Продольная релаксация в двухуровневой системе

Рассмотрим систему, описываемую гамильтонианом, состоящим из постоянной и зависящей от времени частей, $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$. Пусть стационарная часть \hat{H}_0 имеет два (и только два) собственных состояния с энергиями E_1 и E_2 . Очевидным примером такой системы является спин $1/2$, взаимодействующий с постоянным магнитным полем и

случайными магнитными полями, создаваемыми в веществе окружающими молекулами:

$$2 \text{ ————— } \omega_2 = E_2/\hbar$$

$$\text{————— } \omega_1 = E_1/\hbar$$

Обозначим $\omega = \omega_2 - \omega_1$, стационарные волновые функции невозмущенной системы обозначим φ_1 и φ_2 , т.е. $\hat{H}_0 \varphi_k = E_k \varphi_k$, где $k = 1, 2$. Пусть Ψ - волновая функция, удовлетворяющая временному уравнению Шредингера для полного гамильтониана \hat{H} :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (\hat{H}_0 + \hat{V}(t))\Psi \quad (15.1)$$

Т. к. φ_1 и φ_2 образуют полную систему функций, Ψ может быть представлена в виде

$$\Psi = C_1(t)\varphi_1 e^{-i\omega_1 t} + C_2(t)\varphi_2 e^{-i\omega_2 t} \quad (15.2)$$

Подставляя (15.2) в (15.1) и сокращая слева и справа равные члены, получаем

$$i\hbar e^{-i\omega_1 t} \frac{dC_1(t)}{dt} + i\hbar e^{-i\omega_2 t} \frac{dC_2(t)}{dt} = C_1(t)\hat{V}(t)\varphi_1 e^{-i\omega_1 t} + C_2(t)\hat{V}(t)\varphi_2 e^{-i\omega_2 t} \quad (15.3)$$

Умножаем обе части (15.3) слева один раз на $\varphi_1^* e^{i\omega_1 t}$ и другой раз на $\varphi_2^* e^{i\omega_2 t}$ и интегрируем по всем переменным, от которых зависят стационарные волновые функции. Получится два уравнения

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dC_1(t)}{dt} &= C_1(t)V_{11}(t) + C_2(t)V_{12}(t)e^{-i\omega t} \\ i\hbar \frac{dC_2(t)}{dt} &= C_1(t)V_{21}(t)e^{i\omega t} + C_2(t)V_{22}(t), \end{aligned} \quad (15.4)$$

где $\hat{V}_{11}(t)$, $\hat{V}_{21}(t)$ и т.д. - соответствующие матричные элементы оператора возмущения.

Теперь приступаем к расчету времени спин-решеточной релаксации T_1 . Согласно п. 1.6 для этого необходимо рассчитать скорость переходов с одного уровня на другой. Пусть $C_1(0)=1$, $C_2(0)=0$ (т.е. система первоначально находится в состоянии 1). Вычислим вероятность перехода в состояние 2. Возмущение будем теперь считать малым. Решение ищем в виде $C_1 = 1 + C_1^{(1)}$, $C_2 = C_2^{(1)}$, где $C_{1,2}^{(1)}$ малы. Тогда из (15.4)

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = V_{21}(t)e^{i\omega t} \quad (15.5)$$

Отсюда в некий момент времени $T > 0$

$$C_2(T) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^T V_{21}(t)e^{i\omega t} dt \quad (15.6)$$

Вероятность найти систему в состоянии 2 есть произведение $C_2^* C_2$. Запишем его в виде двойного интеграла

$$C_2^* C_2(T) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 V_{12}(t_1) V_{21}(t_2) e^{i\omega(t_2-t_1)} \quad (15.7)$$

Производим здесь замену $t_1 = t$, $t_2 = t + \tau$. Тогда

$$C_2^* C_2(T) = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^T dt \int_{-t}^{T-t} d\tau V_{12}(t) V_{21}(t+\tau) e^{i\omega\tau} \quad (15.8)$$

Будем считать, что оператор случайного возмущения $\hat{V}(t)$ можно представить в виде произведения $\hat{V}(t) = \hat{A}f(t)$, где \hat{A} - оператор, не зависящий от времени, а $f(t)$ - случайная функция. Без ограничения общности для функции $f(t)$ можно считать, что среднее по всем реализациям случайного процесса $\overline{f(t)} = 0$. Если это не верно, то среднее значение $\hat{V}(t)$ можно

включить в \hat{H}_0 . Будем также считать, что шум стационарный, т.е. результат усреднения

$$\overline{f(t)f(t+\tau)} \equiv G(\tau) \quad (15.9)$$

не зависит от времени t . Введенная здесь функция $G(\tau)$ называется функцией корреляции случайного процесса. Отметим, что

$$G(\tau) \xrightarrow{\tau \rightarrow \pm\infty} 0. \quad (15.10)$$

Время корреляции случайного процесса по определению равно

$$\tau_c \equiv \frac{1}{G(0)} \int_0^\infty G(\tau) d\tau \quad (15.11)$$

(можно считать, что $G(0) = 1$, что обеспечивается подходящим выбором \hat{A}). Усреднение (15.8) по всем реализациям случайного процесса дает

$$\overline{C_2^* C_2(T)} = \frac{1}{\hbar^2} |A_{21}|^2 \int_0^T dt \int_{-t}^{T-t} d\tau G(\tau) e^{i\omega\tau}. \quad (15.12)$$

При $T \gg \tau_c$ во внутреннем интеграле пределы можно заменить на $-\infty$ и ∞ . Поэтому

$$\overline{C_2^* C_2(T)} = \frac{1}{\hbar^2} |\hat{A}_{21}|^2 T J(\omega), \quad (15.13)$$

где введена функция

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^\infty d\tau G(\tau) e^{i\omega\tau}. \quad (15.14)$$

Данная функция является фурье-преобразованием функции корреляции. Можно показать, что она определяет спектральную плотность шума на частоте ω . Таким образом, вероятность перехода пропорциональна плотности шума на частоте перехода.

Из (15.13) видно, что населенность уровня 2 линейно зависит от времени. Вероятность перехода W на этот уровень с

уровня 1 в единицу времени есть (напомним, что $2W = 1/T_1$ (см. п. 1.6))

$$W = \frac{1}{2T_1} = \frac{1}{\hbar^2} |A_{21}|^2 J(\omega). \quad (15.15)$$

Тот факт, что можно ввести не зависящую от времени скорость перехода, означает экспоненциальную релаксацию. Таким образом, здесь мы получили обоснование уравнения Блоха для продольной компоненты намагниченности.

Часто функцию корреляции можно считать экспоненциальной:

$$G(\tau) = \exp(-|\tau|/\tau_c). \quad (15.16)$$

Тогда

$$W = \frac{1}{2T_1} = \frac{1}{\hbar^2} |A_{21}|^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}. \quad (15.17)$$

Пусть теперь речь идет о спиновой системе с двумя стационарными состояниями $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ и пусть можно представить оператор зависящего от времени возмущения $\hat{V}(t)$ в виде

$$\hat{V}(t) = g\beta \mathbf{H}^*(t) \mathbf{S}, \quad (15.18)$$

где $\mathbf{H}^*(t)$ - некоторая величина, имеющая размерность магнитного поля. Физический смысл такой записи соответствует взаимодействию спина с локальными молекулярными полями. Гамильтониан (15.18) представляет собой сумму трех скалярных членов, каждый из которых является произведением оператора соответствующей проекции спина на случайную функцию. Для расчета вероятности перехода здесь необходимо вернуться к выражению (15.8). Так как

$$V_{12}(t) = \langle \beta | g\beta (H_x^* S_x + H_y^* S_y + H_z^* S_z) | \alpha \rangle = \frac{1}{2} g\beta (H_x^* + iH_y^*), \quad (15.19)$$

то (ср.(15.8))

$$V_{12}(t)V_{21}(t+\tau) = \frac{1}{4}g^2\beta^2\{H_x^*(t)H_x^*(t+\tau) + H_y^*(t)H_y^*(t+\tau) + iH_y^*(t)H_x^*(t+\tau) - iH_x^*(t)H_y^*(t+\tau)\}. \quad (15.20)$$

Введем дополнительное предположение о независимости флуктуаций $H_x^*(t)$ и $H_y^*(t)$. Тогда перекрестные члены в (15.20) усредняются до нуля. Выкладки, аналогичные (15.12) - (15.17), приводят к результату

$$\frac{1}{T_1} = \gamma^2 \left[\overline{H_x^{*2}} + \overline{H_y^{*2}} \right] \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}, \quad (15.21)$$

где $\gamma = g\beta/\hbar$ (время корреляции для $H_x^*(t)$ и $H_y^*(t)$ считается одинаковым). Иными словами, скорость продольной релаксации определяется плотностью шума перпендикулярных компонент молекулярных полей на частоте ω .

При рассмотрении релаксации в многоуровневой системе общий подход основан на формализме так называемой матрицы плотности. Понятие матрицы плотности удобно ввести (хотя это и необязательно) и для описания поперечной релаксации в двухуровневой системе.

15.3. Матрица плотности и фазовая когерентность состояний

Пусть имеется квантовомеханическая система, описываемая гамильтонианом \hat{H} и имеющая N стационарных состояний φ_n . $\hat{H}\varphi_n = E_n\varphi_n$. Любое зависящее от времени решение уравнения Шредингера можно разложить в этом базисе

$$\Psi(t) = \sum_n a_n \varphi_n, \quad (15.22)$$

где a_n - совокупность коэффициентов. Рассчитаем среднее значение некоторого оператора \hat{F} :

$$\langle \hat{F} \rangle = \int dq \Psi^* \hat{F} \Psi = \sum a_n^* a_m F_{nm} \quad (15.23)$$

где q - совокупность всех переменных, от которых зависят волновые функции.

Пусть теперь у нас имеется большой ансамбль таких систем (например, таким ансамблем могут быть ядерные спины вещества в магнитном поле). Каждая система может иметь свой набор коэффициентов a_n . Проведем статистическое усреднение по этому ансамблю:

$$\overline{\langle \hat{F} \rangle} = \sum \overline{a_n^* a_m} F_{nm} \quad (15.24)$$

Введем матрицу $\hat{\rho}$ размерности $N \times N$ с компонентами

$$\rho_{nm} = \overline{a_n^* a_m} \quad (15.25)$$

Эта матрица называется матрицей плотности. Она эрмитова, $\rho_{mn} = \rho_{nm}^*$. Среднее значение оператора (15.24) можно переписать следующим образом:

$$\overline{\langle \hat{F} \rangle} = \sum \rho_{mn} F_{nm} = Sp(\hat{\rho} \hat{F}) \quad (15.26)$$

Если система является замкнутой (так называемое чистое состояние), она обладает зависящей только от переменных этой системы волновой функцией. Из нестационарного уравнения Шредингера $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$ нетрудно вывести уравнение движения для $\hat{\rho}$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}. \quad (15.27)$$

Описание с помощью матрицы плотности является наиболее полным. Его можно использовать и в случае, когда рассматриваемая квантовомеханическая система является частью некоторой большей замкнутой системы (так называемое смешанное состояние) и не может быть поэтому описана

волновой функцией, содержащей лишь переменные, относящиеся к этой подсистеме.

Если гамильтониан системы от времени не зависит, $\hat{H} \equiv \hat{H}_0$, тогда решение (15.27) имеет вид

$$\hat{\rho}(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \hat{\rho}(0) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right), \quad (15.28)$$

где по определению

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t\right) \equiv 1 + \frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t + \frac{1}{2!} \left(\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0\right)^2 t^2 + \dots \quad (15.29)$$

Диагональные элементы матрицы плотности $\rho_{nn} = |a_n|^2$ определяют населенности соответствующих состояний. Комплексные коэффициенты a_n можно представить в виде $a_n = |a_n| \exp(i\alpha_n)$. Поэтому, если модули коэффициентов $|a_n|$ и их фазы α_n статистически независимы, то $\rho_{nm} = |a_n| |a_m| \exp(i(\alpha_n - \alpha_m))$. Отсюда видно, что необходимым условием отличия от нуля недиагональных элементов ρ_{nm} является корреляция фазовых множителей $\exp(i\alpha_n)$ и $\exp(i\alpha_m)$ для разных элементов ансамбля. О выполнении этого условия говорят как о *фазовой когерентности состояний*.

Будем теперь рассматривать ансамбль спинов в магнитном поле. В качестве базисных волновых функций φ_n будем использовать собственные функции $|M\rangle$ оператора проекции спина S_z , т.е. $S_z|M\rangle = M|M\rangle$. Средние значения операторов поперечных проекций спинов S_x и S_y определяются согласно (15.26). Матричные элементы $(S_x)_{nm}$ и $(S_y)_{nm}$ отличны от нуля только для состояний φ_n и φ_m , для которых величина M отличается на единицу. Поэтому для наличия поперечной намагнитченности необходимы ненулевые элементы матрицы плотности для переходов именно между этими состояниями. Если такие элементы есть, говорят об *одноквантовой когерентности*. Если величина M меняется более чем на единицу, говорят о *многоквантовой когерентности*. Для

многоспиновых систем существует также понятие *нуль-квантовой когерентности* (см. п. 4.2).

Для спинов $1/2$ в магнитном поле существует только два собственных состояния $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$. Тогда согласно (15.26) средние значения операторов проекций спина есть

$$\begin{aligned} \overline{\langle S_x \rangle} &= \operatorname{Re} \rho_{12}, \\ \overline{\langle S_y \rangle} &= -\operatorname{Im} \rho_{12}, \\ \overline{\langle S_z \rangle} &= \frac{1}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \end{aligned} \quad (15.30)$$

15.4. Поперечная релаксация в двухуровневой системе

Вернемся к двухуровневой системе, описанной в п. 15.2. Согласно (15.30) поперечная релаксация в такой системе соответствует релаксации недиагонального элемента матрицы плотности ρ_{21} . Заметим, что из сопоставления разложений (15.2) и (15.22) следует, что $a_n = C_n \exp(-i\omega_n t)$, т.е. $\langle S_x \rangle = \operatorname{Re}\{C_1^* C_2 \exp(-i\omega t)\}$, где $\omega = \omega_2 - \omega_1$. Удобнее рассчитывать релаксацию произведения $C_1^* C_2$, что отвечает просто переходу во вращающуюся систему координат.

Займемся расчетом изменения $C_1^* C_2$ под действием случайного возмущения $\hat{V}(t)$. Из уравнений (15.4) легко получить следующие два уравнения:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} (C_1^* C_2) &= (C_1^* C_2) (V_{22}(t) - V_{11}(t)) + (|C_1|^2 - |C_2|^2) V_{21}(t) e^{i\omega t} \\ i\hbar \frac{d}{dt} (|C_1|^2 - |C_2|^2) &= 2(C_1^* C_2) V_{12}(t) e^{-i\omega t} - 2(C_1 C_2^*) V_{21}(t) e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (15.31)$$

Обозначим для краткости $C_1^* C_2 = x(t)$, $|C_1|^2 - |C_2|^2 = y(t)$ (последняя переменная есть просто разность населенностей двух уровней). Запишем (15.31) в виде интегральных уравнений

$$x(T) = \frac{i}{\hbar} \int_0^T dt y(t) V(t) - x^*(0) \frac{i}{\hbar} \int_0^T dt y(t) V(t) \quad (15.32)$$

Считая возмущение $V(t)$ малым, будем решать (15.32) методом последовательных приближений. В первом приближении в подынтегральные выражения в (15.32) вместо $x(t)$ и $y(t)$ необходимо подставить соответственно $x(0)$ и $y(0)$. Этого приближения, как мы сейчас увидим, недостаточно. Во втором приближении решение для $x(t)$ записывается в виде

$$x(T) = x(0) - \frac{i}{\hbar} x(0) \int_0^T dt (V_{22}(t) - V_{11}(t)) + x(0) \frac{1}{\hbar^2} \int_0^T dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (V_{22}(t_1) - V_{11}(t_1)) V(t_2) e^{i\omega t_2} + x(0) \frac{2}{\hbar^2} \int_0^T dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_{21}(t_1) V_{12}(t_2) e^{i\omega t_2} + x^*(0) \frac{2}{\hbar^2} \int_0^T dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 V_{12}(t_1) V_{21}(t_2) e^{i\omega t_2}$$

Проведем усреднение этого выражения по всем реализациям случайного изменения $V(t)$. Как и прежде, будем считать что $\overline{V(t)} = 0$. Также будем считать, что флуктуации секулярных и несекулярных матричных элементов оператора возмущения происходят независимо друг от друга. Тогда линейные по этим элементам члены (в том числе и первое приближение) усредняются до нуля. Если выполняется условие $T \gg \omega^{-1}$, можно также пренебречь быстро осциллирующими

членами, пропорциональными $\exp(i\omega(t_1+t_2))$. Наконец, проведем замену переменных $t_1 = t$, $t_2 = t + \tau$ (ср. п. 15.2). Тогда получим

$$\overline{x(T)} = -x(0) \frac{1}{\hbar^2} \int_0^T dt \int_{-t}^0 d\tau (V_{22}(t) - V_{11}(t)) \overline{V_{22}(t+\tau)} - x(0) \frac{2}{\hbar^2} \int_0^T dt \int_{-t}^0 d\tau \overline{V_{21}(t) V_{12}(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} \quad (15.34a)$$

Аналогично можно получить

$$\overline{y(T)} = -y(0) \frac{2}{\hbar^2} \int_0^T dt \int_{-t}^0 d\tau \overline{V_{12}(t) V_{21}(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} \quad (15.346)$$

Далее можно рассуждать так же, как и в рассмотренном выше случае продольной релаксации (п. 15.2). В результате (15.346) сведется к выражению, аналогичному (15.13). Формула (15.34a) определяет поперечную релаксацию. Из нее следует, что при $T \gg \tau_c$ релаксация поперечной намагниченности является экспоненциальной. Сопоставляя (15.34), (15.8), (15.13) и (15.15), можно написать

$$= \frac{1}{T_2^a} + \quad (15.35)$$

где

$$\frac{1}{T_2} = \int_0^T dt \int_{-t}^0 d\tau \overline{(V_{22}(t) - V_{11}(t)) (V_{22}(t+\tau) - V_{11}(t+\tau))}$$

адиабатический вклад в скорость

$$\frac{1}{T_2^{na}} = \frac{1}{2} \frac{1}{T_1}$$

определяет неадиабатический вклад. Такие названия связаны с тем, что первый вклад не связан с изменением населенностей уровней, второй же как раз этим изменением определяется.

Для оператора возмущения, заданного в виде (15.18), и экспоненциальной функции корреляции нетрудно получить выражение, аналогичное (15.21)

$$\frac{1}{T_2^a} = \gamma^2 \overline{H_z^{*2}} \tau_c. \quad (15.38)$$

Отметим, что аналогичный расчет скоростей продольной и поперечной релаксации в общем случае многоуровневой системы соответствует так называемой *теории Рэdfильда*.

Адиабатический вклад в поперечную релаксацию можно также получить в рамках классической картины движения вектора намагниченности. Ввиду большей физической наглядности этой картины рассмотрим ее здесь подробно.

15.5. Адиабатическая релаксация в векторной модели

Пусть вектор \mathbf{M} в начальный момент времени лежит в плоскости $\tilde{X}\tilde{Y}$ вращающейся системы координат и направлен вдоль оси \tilde{Y} , как это показано на рис. 15.1 слева (такую ситуацию можно создать путем действия 90-градусного импульса вдоль оси \tilde{X} (см. п. 19.1)). Данное направление не является равновесным, поэтому вектор \mathbf{M} будет стремиться вернуться в равновесное положение вдоль оси Z . Для поперечных компонент это означает релаксацию.

Начальное состояние

Релаксация

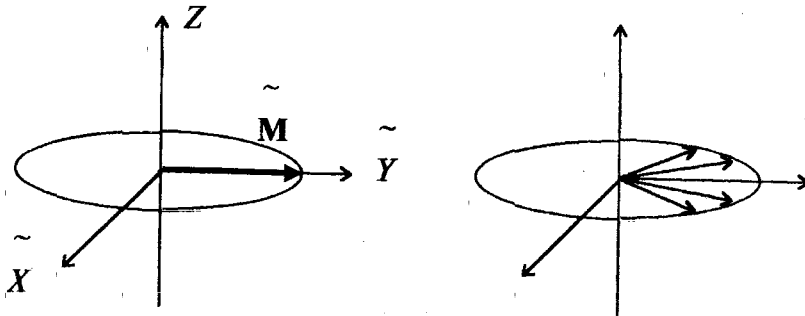


Рис. 15.1

Легко понять, откуда возникают найденные выше два вклада в поперечную релаксацию. Когда \mathbf{M} находится в плоскости $\tilde{X}\tilde{Y}$, населенности обоих уровней одинаковы и $M_z = 0$. Спин-решеточная релаксация будет стремиться вернуть населенности к их равновесной разности. Скорость этого процесса есть $W = 1/2 T_1$, это неадиабатический вклад в скорость релаксации. Второй вклад возникает следующим образом. Поперечная намагниченность будет со временем уменьшаться за счет разброса для разных спинов частот ларморовской прецессии (см. рис. 15.1, справа). Этот разброс возникает за счет локальных магнитных полей (молекулярного происхождения) $H_z^*(t)$, которые к тому же зависят от времени. (Статический разброс локальных полей также приводит к поперечной релаксации, о чем будет сказано в п. 15.6.) Это есть адиабатический вклад в поперечную релаксацию. Так как первый вклад обусловлен действием полей вдоль осей X и Y (см. (15.21)), то оба вклада можно считать независимыми (если, конечно, нет корреляции во флуктуациях полей вдоль разных осей). Тогда их скорости аддитивны и суммарная скорость определяется (15.35).

Займемся теперь расчетом адиабатического вклада в рамках векторной модели. Обозначим $\Delta\omega(t) = \gamma H_z^*(t)$ зависящий от времени сдвиг частоты для некоторого спина, причем среднее значение этого сдвига пусть будет равно нулю. Тогда эволюция поперечной намагниченности вдоль оси \tilde{Y} определяется усреднением по всем реализациям случайного процесса

$$\tilde{M}_y(T) \sim \overline{\cos \left\{ \int_0^T dt \Delta\omega(t) \right\}} = \overline{\cos X}, \quad (15.39)$$

где

$$X = \int_0^T dt \Delta\omega(t). \quad (15.40)$$

Таким образом, величина X определяет фазу, которой обладает данный спин в момент времени T .

Для стационарного шума $\Delta\omega(t)$

$$\overline{\Delta\omega(t)\Delta\omega(t+\tau)} = \Delta\omega^2 G(\tau), \quad (15.41)$$

где $G(\tau)$ - функция корреляции для случайных флуктуаций частоты. Аналогично (15.11) можно ввести время корреляции τ_c для этих флуктуаций.

Рассмотрим случай $T \gg \tau_c$. Временной промежуток от 0 до T можно разбить на N интервалов $(0, t_1)$, (t_1, t_2) и т.д. Тогда интеграл (15.40) можно разбить на сумму интегралов

$$\int_0^T = \int_0^{t_1} + \int_{t_1}^{t_2} + \dots + \int_{t_{N-1}}^{t_N} \quad (15.42)$$

Если величина каждого из интервалов разбиения превышает τ_c , то каждый интеграл в (15.42) статистически независим. Тогда можно воспользоваться центральной предельной теоремой теории вероятностей, согласно которой сумма N независимых случайных величин стремится при $N \rightarrow \infty$ к нормальному распределению с центром, определяемым средним значением этих величин (нуль в нашем случае). Поэтому плотность распределения $\varphi(X)$ величины X при больших T есть

$$\varphi(X) dX = \frac{dX}{\sqrt{2\pi X^2}} \exp\left(-\frac{X^2}{2X^2}\right). \quad (15.43)$$

В нашем случае

$$\overline{X^2} = \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 \overline{\Delta\omega(t_1)\Delta\omega(t_2)}. \quad (15.44)$$

Делаем обычную замену $t_1 = t$, $t_2 = t + \tau$. Учитывая также (15.41), получаем

$$\overline{X^2} = \Delta\omega^2 \int_0^T dt \int_{-t}^{T-t} d\tau G(\tau). \quad (15.45)$$

При $T \gg \tau_c$ во внутреннем интеграле можно использовать бесконечные пределы. Воспользовавшись определением времени корреляции, а также очевидным свойством $G(-\tau) = G(\tau)$, получаем

$$\overline{X^2} = 2\Delta\omega^2 T \tau_c. \quad (15.46)$$

Отметим, что это соотношение эквивалентно известному соотношению для пространственной диффузии вдоль координаты x : $\overline{x^2} = 2Dt$.

Усреднение в (15.39) теперь можно записать в виде

$$\tilde{M}_y(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(X) dX \cos X = \exp(-\overline{\Delta\omega^2 \tau_c T}). \quad (15.47)$$

Таким образом релаксация \tilde{M}_y является экспоненциальной, время релаксации определяется полученной выше формулой (15.38). Окончательно

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \left\{ \overline{H_z^*} \tau_c + \left[\overline{H_x^*}^2 + \overline{H_y^*}^2 \right] \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right\}. \quad (15.48)$$

Релаксация по адиабатическому механизму в силу понятных причин называется также фазовой релаксацией. Используется и название спектральной диффузии. Отметим также очевидное сходство формулы для скорости фазовой релаксации (15.38) с формулой (14.28) для ширины линии при быстром обмене по многим положениям. В этом нет ничего удивительного, так как в обоих случаях имеет место быстрая миграция резонансных частот в спектре.

Отметим, что при $\omega \tau_c \ll 1$ и изотропном молекулярном поле H^* (т.е. когда $\overline{H_x^*}^2 = \overline{H_y^*}^2 = \overline{H_z^*}^2$) из (15.21) и (15.48) следует, что $T_1 = T_2$. Если же выполняется обратное условие $\omega \tau_c > 1$ (флуктуации локальных полей в вязких жидкостях и твердых телах), то тогда $T_1 > T_2$.

Суммируем все использованные предположения. Данная теория применима при $\tau_c \ll T_1, T_2$. Эквивалентным является условие $\Delta\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$. Для обычных маловязких жидкостей это условие обычно хорошо выполняется. Также мы использовали условие $T_1, T_2 \gg \omega^{-1}$ (времена релаксации больше периода ларморовской прецессии). Наконец, мы использовали условие независимости флуктуаций для H_x^* , H_y^* , H_z^* .

Отметим, что в твердых телах некоторые из этих условий могут не выполняться. Например, флуктуации локальных полей могут быть медленными, так что величина $\Delta\omega^2\tau_c^2$ может оказаться больше единицы. Тогда релаксация будет в общем случае неэкспоненциальной и не будет описываться по этой причине блоховской моделью.

15.6. Однородная и неоднородные ширины линий

Как уже отмечалось, существует также вклад в скорость поперечной релаксации за счет статических неоднородностей ларморовской частоты прецессии ω_0 . Неоднородность ларморовской частоты может появляться за счет различных причин - неоднородности внешнего магнитного поля, анизотропии в твердом теле g -фактора или химического сдвига, наличия статических локальных взаимодействий (например, диполь-дипольного взаимодействия ядер в случае ЯМР). Результирующая скорость поперечной релаксации обозначается иногда $1/T_2^*$

$$\frac{1}{T_2^*} \approx \frac{1}{T_2^a} + \frac{1}{T_2^{na}} + \Delta, \quad (15.49)$$

где Δ - характерный статический разброс частот. Вклад за счет неоднородностей определяет так называемую неоднородную ширину линии. Первые два слагаемых в (15.49) являются одинаковыми для всех частиц и определяют соответственно однородную ширину. Необходимо, однако, иметь в виду, что равенство (15.49) обычно имеет лишь приблизительный характер, так как разброс частот вовсе не обязательно должен приводить к экспоненциальному спаду поперечной намагниченности. Тем не менее введение характерного реального времени спада поперечной намагниченности T_2^* оказывается полезным для обсуждения импульсных экспериментов (см. ч. III). В твердых телах обычно $T_2^* \ll T_2$. Это происходит из-за того, что статические неоднородности локальных магнитных полей, вызванные анизотропными взаимодействиями, обычно существенно больше, чем временные флуктуации таких полей.

В гл. 15 было показано, что флуктуирующее случайным образом магнитное поле приводит к спиновой релаксации. Здесь мы рассмотрим различные конкретные источники таких полей в веществе. Общим для них является то, что флуктуации полей возникают за счет движения молекул. Тепловые движения, как мы знаем, происходят случайным образом.

16.1. Анизотропия химического сдвига в ЯМР

Химсдвиг определяется анизотропным тензором $\|\sigma_{ij}\|$, значения компонент которого зависят от ориентации молекулы (см. п. 5.2). Этот тензор всегда можно разложить на изотропную и анизотропную части

$$\sigma_{ij}(t) = \sigma \delta_{ij} + \sigma'_{ij}(t), \quad (16.1)$$

где σ - скаляр, соответствующий среднему значению тензора, $\sigma = \frac{1}{3} \text{Sp}(\hat{\sigma})$. Тогда $\text{Sp}(\hat{\sigma}'(t)) = 0$. Спин-гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -g_N \beta_N H_0 (1 - \sigma) I_z + g_N \beta_N H_0 \hat{\sigma}(t) \mathbf{I} \quad (16.2)$$

Второй член в правой части здесь и есть флуктуирующая часть гамильтониана $\hat{H}'(t)$. Так как поле направлено вдоль оси Z , то

$$\hat{H}'(t) = g_N \beta_N H_0 (\sigma'_{zx} I_x + \sigma'_{zy} I_y + \sigma'_{zz} I_z) = -g_N \beta_N \mathbf{H}^* \mathbf{I} \quad (16.3)$$

где введено поле $\mathbf{H}^* = -(H_0 \sigma'_{zx}, H_0 \sigma'_{zy}, H_0 \sigma'_{zz})$.

Для симметричного тензора $\hat{\sigma}'$ можно доказать (см. Приложение), что $H_x^* H_y^* = H_x^* H_z^* = H_y^* H_z^* = 0$. Это означает выполнимость условия независимости флуктуаций локального поля вдоль разных осей. Из формул (15.21) и (15.48) следует, что

$$\frac{1}{T_1} = \gamma_N^2 \left[\overline{H_x^2} + \overline{H_y^2} \right] \frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2} = \gamma_N^2 H_0^2 \left[\overline{\sigma_{xz}^2} + \overline{\sigma_{yz}^2} \right] \frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2} = \omega_N^2 (\sigma' : \sigma') \frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2} \quad (16.4a)$$

$$\frac{1}{T_2} = \gamma_N^2 \overline{H_z^2} \tau_c + \frac{1}{2T_1} = \omega_N^2 (\sigma' : \sigma') \left\{ \frac{2}{15} \tau_c + \frac{1}{10} \frac{\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2} \right\}, \quad (16.4b)$$

где ω_N - резонансная частота ядра, $\omega_N = \gamma_N H_0$. Здесь использован приведенный в Приложении результат (16.49) усреднения произведения элементов тензора.

16.2. Анизотропия g-тензора и тензора СТВ в ЭПР

Пусть имеется свободный радикал с анизотропными g- и СТВ тензорами. Его гамильтониан

$$\hat{H} = \beta H_0 \hat{g} S + S \hat{T} I - g_N \beta_N H_0 I \quad (16.5)$$

Практически важным примером таких радикалов являются нитроксильные радикалы в растворе. Подробнее о них речь пойдет в п. 16.3.

За счет вращения молекулы гамильтониан (16.5) флуктуирует. Разобьем его на две части - постоянную и переменную:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (16.6)$$

Если поле направлено вдоль оси Z, то

$$\hat{H}_0 = g \beta H_0 S_z + a S I - g_N \beta_N H_0 I_z, \quad (16.7)$$

где $g = \frac{1}{3} \text{Sp}(\hat{g})$, $a = \frac{1}{3} \text{Sp}(\hat{T})$. Переменная часть

$$\hat{V}(t) = \beta H_0 \hat{g}'(t) S + S \hat{T}'(t) I \quad (16.8)$$

где тензоры $\hat{g}' = \hat{g} - g \hat{1}$, $\hat{T}' = \hat{T} - a \hat{1}$. При этом среднее значение гамильтониана $\hat{V}(t)$ равно нулю.

Стационарный гамильтониан (16.7) можно решить с помощью теории возмущений первого порядка, аналогично тому как это делалось в п. 2.2. Будем теперь в качестве примера использовать нитроксильные радикалы, в которых имеется СТВ с ядром азота ^{14}N (спин $I = 1$). Решение (16.7) здесь дает шесть уровней энергии, соответствующих двум возможным значениям проекции электронного спина $m_S = \pm 1/2$ и трем проекциям ядерного спина $m = \pm 1, 0$. Переходы между этими уровнями приводят к появлению в спектре трех эквидистантных линий с расщеплением a .

Практический интерес для нитроксильных радикалов представляет расчет уширения линий за счет движения, т.е. расчет времени T_2 . Поэтому мы здесь расчетом только этого времени и ограничимся. Общим подходом для расчета релаксации в такой многоуровневой системе является составление и решение уравнений типа (15.4), использованным в п. 15.4 для двухуровневой системы. Но, как мы сейчас увидим, для нитроксильных радикалов в условиях быстрого движения релаксацию электронного и ядерного спинов можно рассматривать по отдельности и таким путем значительно упростить задачу.

Будем считать вначале, что ядерный спин не релаксирует, т.е. что его проекция m является неизменной. В такой постановке задача сводится к рассмотренной в пп. 15.4, 15.5 задаче о двухуровневой системе. Проведем усреднение $\hat{V}(t)$ по ядерным спиновым состояниям $|m\rangle$. В результате для этой системы имеем гамильтониан

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{V}(t) | m \rangle &= \beta H_0 g'_x S_x + \beta H_0 g'_y S_y + \beta H_0 g'_z S_z + \\ &+ S_x T'_{xz} m + S_y T'_{yz} m + S_z T'_{zz} m = g \beta H^* S, \end{aligned} \quad (16.9)$$

где введено эффективное поле (ср. (15.18))

$$\mathbf{H}^* = \left(\frac{g'_{zx}}{g} H_0 + \frac{m}{g\beta} T'_{xz}, \frac{g'_{zy}}{g} H_0 + \frac{m}{g\beta} T'_{yz}, \frac{g'_{zz}}{g} H_0 + \frac{m}{g\beta} T'_{zz} \right). \quad (16.10)$$

Проверим условия применимости использованной в предыдущей главе теории. Их три (см. конец п. 15.5):

1. $\Delta\omega^2\tau_c^2 \ll 1$. В нашем случае $\Delta\omega^2 \sim \gamma^2 H^2$. Для нитроксидов при $\tau_c < 10^{-9}$ с оно выполняется.

2. $T_1, T_2 > \omega_0^{-1}$. Это условие можно будет проверить по результатам.

3. H_x^*, H_y^* и H_z^* флуктуируют независимо. Это условие следует из явного выражения этих компонент в (16.10) и проведенного в Приложении усреднения произведения элементов тензоров.

Для нитроксидов и других крупных молекул в жидкости обычно выполняется условие $\omega_0\tau_c \gg 1$. Так как для ЭПР-спектрометров X-диапазона (длина волны 3 см) $\omega_0 = \gamma H_0 = 5 \cdot 10^{10}$ рад/с, это условие означает, что $\tau_c \gg 2 \cdot 10^{-11}$ с. Тогда можно пренебречь неадиабатическим вкладом в скорость поперечной релаксации (15.35) и считать, что $1/T_2 \cong 1/T_2^a$. Для $g \cong 2$ можно считать, что $\gamma = 2\beta/\hbar$. Тогда из (15.38) имеем

$$\frac{1}{T_2} = \gamma^2 \tau_c \overline{H_z^{*2}} = \frac{\omega_0^2 \tau_c}{4} \overline{g_{zz}^2} + \frac{\omega_0 \tau_c}{\hbar} \overline{g'_{zz} T'_{zz} m} + \frac{\tau_c}{\hbar^2} \overline{T_{zz}^2 m^2} = \frac{\omega_0^2 \tau_c}{30} (\mathbf{g}':\mathbf{g}') + \frac{2\omega_0 \tau_c}{15\hbar} (\mathbf{g}':\mathbf{T}') m + \frac{2\tau_c}{15\hbar^2} (\mathbf{T}':\mathbf{T}') m^2 \quad (16.11)$$

(См. формулы (16.49) и (16.51) в Приложении). Отметим, что здесь можно использовать усреднение для быстровращающейся молекулы, так как условие быстрого вращения совпадает фактически с упомянутым выше условием $\Delta\omega^2\tau_c^2 \ll 1$. Действительно, вращение приводит к обмену в спектре ЭПР (анизотропно уширенном на величину порядка $\Delta\omega$) по многим

положениям. Условием, когда всеми спектральными положениями, кроме некоего среднего, можно пренебречь, является условие быстрого обмена $\Delta\omega^2\tau_c^2 \ll 1$.

Теперь учтем, что величина m не является фиксированной. Ядерный спин ядра ^{14}N совершает переходы между тремя значениями $+1, 0, -1$ (ядерная релаксация). Оператор возмущения для ядра определяется вторым членом правой части (16.8). Усредненный по электронным спиновым состояниям m_S , он имеет вид

$$\hat{V}^N(t) = \langle m_S | \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{T}} | m_S \rangle = m_S T'_{zx} I_x + m_S T'_{zy} I_y + m_S T'_{zz} I_z. \quad (16.12)$$

Вероятность перехода ядерного спина между уровнями m и $m \pm 1$, согласно (15.17) есть

$$W_{m,m\pm 1}^N = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|\langle m | V^N(t) | m \pm 1 \rangle|^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega_N^2 \tau_c^2}. \quad (16.13)$$

Покажем, что в знаменателе можно пренебречь членом $\omega_N^2 \tau_c^2$. Действительно, для ^{14}N $\omega_N \approx 6 \cdot 10^6$ рад/с в поле 3400 э. Так как наше рассмотрение ограничено $\tau_c < 10^{-9}$ с (см. выше), то отсюда получаем, что $\omega_N^2 \tau_c^2 \ll 1$.

Рассчитаем вероятность перехода (16.13)

$$\begin{aligned} W_{m,m\pm 1}^N &= \frac{2\tau_c}{\hbar^2} \frac{1}{4} |T'_{zx} \langle m | I_x | m \pm 1 \rangle + T'_{zy} \langle m | I_y | m \pm 1 \rangle|^2 = \\ &= \frac{\tau_c}{40\hbar^2} [I(I+1) \pm m - m^2] (\mathbf{T}':\mathbf{T}'). \end{aligned} \quad (16.14)$$

Как и в (16.11), здесь также имеет место квадратичная зависимость от m . Вероятность для ядерного спина W_m^N изменить свое значение складывается для переходов $m \rightarrow m+1$ и $m \rightarrow m-1$

$$W_m^N = W_{m,m+1}^N + W_{m,m-1}^N - \frac{1}{20\hbar^2} [I(I+1) - m^2] (\mathbf{T}' : \mathbf{T}') \quad (16.15)$$

(Эта формула справедлива и для $|m| = I$, так как вероятности $W_{I,I+1}^N$ и $W_{-I,-I-1}^N$ согласно (16.14) автоматически оказываются равными нулю.)

Релаксация ядерного спина приводит к обменным процессам между тремя компонентами СТС, с $m = 1, 0$ и -1 . Существенно, что обмен этот медленный, так как из (16.15) можно получить, что для характерных значений анизотропии СТВ в нитроксильных радикалах и при $\tau_c < 10^{-9}$ с имеет место неравенство $W_m^N \ll a/\hbar$. Отметим, что условие медленного обмена между тремя компонентами спектра за счет ядерной релаксации оказывается примерно совпадающим с условием применимости общей теории расчета T_2 , $\Delta\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$. То, что обмен является медленным, и означает возможность разделения в данной задаче релаксации электронного и ядерного спинов.

Согласно общей теории обмена в спектрах магнитного резонанса (см. (14.13), (14.22)) ядерная релаксация приводит к уширению линий на величину W_m^N , т.е.

$$\left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{эфф}} = \left(\frac{1}{T_2} \right)_{\text{эл}} + W_m^N (A + Bm + Cm^2) \tau_c, \quad (16.16)$$

где коэффициенты A , B и C определяются из (16.15) и (16.15)

$$\begin{aligned} A &= \frac{\omega_0^2}{30} (\mathbf{g}' : \mathbf{g}') - \frac{I(I+1)}{20\hbar^2} \\ B &= \frac{2\omega_0}{15\hbar} (\mathbf{g}' : \mathbf{T}') \\ &= \frac{1}{12\hbar^2} (\mathbf{T}' : \mathbf{T}') \end{aligned} \quad (16.17)$$

Видно, что разные линии имеют разные ширины. Этот эффект называется асимметричным уширением линий (Фрид и Френкель, 1963). Спектр ЭПР нитроксильных радикалов с асимметричным уширением линий показан на рис. 16.1.

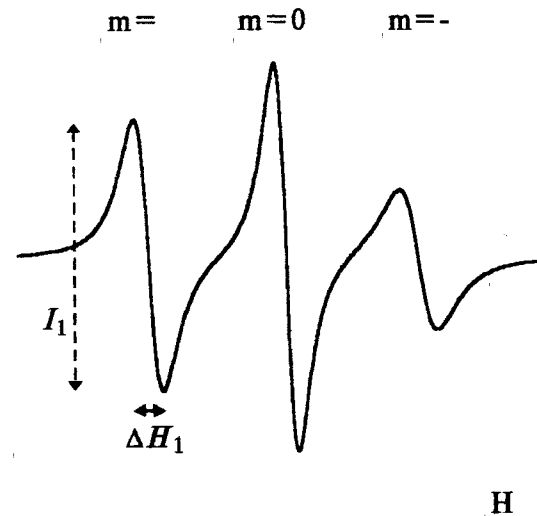


Рис. 16

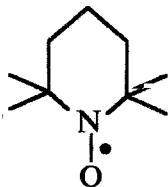
Из спектра ЭПР, как это следует из (16.16), можно определить τ_c . Однако, положение осложняется тем, что в реальных системах всегда есть и другие источники уширения, например, за счет неразрешенного СТВ с протонами в самом радикале и окружающих молекулах. Если считать, что дополнительные источники уширения являются независимыми от рассматриваемого здесь механизма, то их вклад в скорость релаксации будет аддитивным. Обозначим этот вклад X :

$$\frac{1}{T_2} = (A + Bm + Cm^2) \tau_c + X \quad (16.18)$$

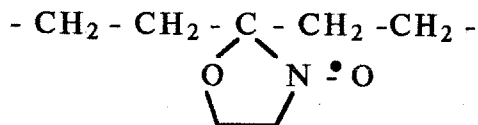
Данная формула является основой для определения на практике времен вращательной подвижности из спектров ЭПР.

16.3. Метод спиновых зондов и меток

Спиновые зонды и метки - это стабильные парамагнитные частицы, которые вводятся в систему для ее изучения. Чаще всего ими служат нитроксильные радикалы. Это стабильные парамагнитные молекулы, имеющие общий химический фрагмент N-O, содержащий неспаренный электрон. Нитроксильные радикалы являются искусственно синтезированными молекулами. Их стабильность обусловлена экранированием парамагнитного фрагмента метильными или другими группами. Зондами называются такие радикалы, которые просто растворяются в системе. Метки - это радикалы, пришитые химически к определенному участку макромолекулы. Ниже приводятся примеры.



спиновый зонд (2,2,6,6-тетраметилпиперидин -оксил (ТЕМПО))



спин-меченый полиэтилен

Метод спиновых меток и зондов широко используется в биофизике и в физико-химии полимеров. Этот метод позволяет получать ценную информацию о динамических свойствах системы на молекулярном уровне. Одной из основных используемых при этом формул является соотношение (16.18).

На эксперименте в ЭПР регистрируется первая производная полевой зависимости сигнала поглощения (см. рис. 16.1). Для лоренцевой формы линии (13.30) нетрудно получить, что ширина ΔH_m между пиками первой производной линии и интенсивность I_m (см. рис. 16.1) связаны соотношением

$(\Delta H_m)^2 I_m = \text{const.}$ Отсюда следует, что разность ширин двух разных компонент спектра можно представить как

$$\Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} = \Delta H_{m_1} \left| \sqrt{\frac{I_{m_1}}{I_{m_2}}} \right|$$

В то же время, так как для лоренцевой линии $\Delta H = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma} \frac{1}{T_2}$, из выражения (16.18) следует, что эта разность равна

$$\Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} = \frac{2}{\sqrt{3}\gamma} \tau_c \left[B(m_2 - m_1) + C(m_2^2 - m_1^2) \right]$$

Величина X при этом исключается. Отсюда

$$\tau_c = \frac{\sqrt{3}\gamma}{2} \frac{1}{B(m_2 - m_1) + C(m_2^2 - m_1^2)} \Delta H_{m_1} \left(\sqrt{\frac{I_{m_1}}{I_{m_2}}} - 1 \right) \quad (16.19)$$

Данная формула используется в практических вычислениях времени τ_c . Напомним еще раз, что данная теория справедлива в диапазоне времен $2 \cdot 10^{-11} \text{ с} < \tau_c < 10^{-9} \text{ с}$.

16.4. Релаксация населенностей в трехуровневой системе

Трехуровневая спиновая система возникает, например, если есть два эквивалентных ядра со спином $1/2$ (молекула H_2O). Здесь имеются три уровня триплетного состояния (и один синглетного) (см. рис. 16.2). Так же обстоит дело и для электронных триплетных состояний. Далее, если спин ядра $I > 1/2$, то число уровней больше двух и для одного ядра. Например, у ядер дейтерия и ^{14}N спин I равен 1, что приводит к появлению трех зеемановских уровней.

Для молекулы в состоянии движения из-за флуктуирующих случайным образом взаимодействий происходят релаксационные переходы между разными уровнями. Пример

таких переходов в трехуровневой спиновой системе мы уже рассматривали в п. 16.3 для ядерного спина ^{14}N в нитроксильном радикале. Оператор возмущения (16.12) там был линеен по компонентам ядерного спина. Это приводило к тому, что переходы были возможны только между соседними уровнями; проекция ядерного спина при этом изменялась на единицу. Здесь мы будем рассматривать билинейные по спину возмущения, конкретные их примеры будут даны в пп. 16.5 - 16.7. Такие возмущения приводят к переходам с изменением проекции спина на два.

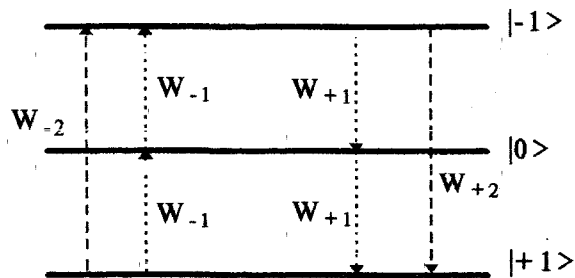


Рис. 16.2

Рассмотрим кинетические уравнения для населенностей в трехуровневой системе. Обозначим W_{+1} вероятность перехода между соседними уровнями, W_{+2} - между уровнями состояний $|1\rangle$ и $|-1\rangle$ (индексы означают изменение суммарной проекции спина при переходе). Населенности уровней обозначим соответственно N_1 , N_0 , N_{-1} , их сумму обозначим N (она постоянна). Уравнения баланса населенностей имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{-1}}{dt} &= -(W_{+1} + W_{+2})N_{-1} + W_{-1}N_0 + W_{-2}N_1, \\ \frac{dN_0}{dt} &= W_{+1}N_{-1} - (W_{+1} + W_{-1})N_0 + W_{-1}N_1, \\ \frac{dN_1}{dt} &= W_{+2}N_{-1} + W_{+1}N_0 - (W_{-1} + W_{-2})N_1. \end{aligned} \quad (16.20)$$

Введем параметр $p = g_N \beta_N H / kT$. При обычных температурах $p \ll 1$. Равновесные населенности относятся друг к другу согласно закону Больцмана. Вероятности переходов связаны с этими населенностями и друг с другом принципом детального равновесия. Можно поэтому написать

$$\begin{aligned} \frac{W_{+1}}{W_{-1}} &= \exp(p) \cong 1 + p, \\ \frac{W_{+2}}{W_{-2}} &= \exp(2p) \cong 1 + 2p. \end{aligned} \quad (16.21)$$

Введем средние вероятности переходов вверх и вниз $W_1 = (W_{+1} + W_{-1})/2$, $W_2 = (W_{+2} + W_{-2})/2$. Из (16.21) получаем

$$\begin{aligned} W_{+1} &= W_1(1 \pm \frac{1}{2}p), \\ W_{+2} &= W_2(1 \pm p). \end{aligned} \quad (16.22)$$

С учетом этих соотношений систему (16.20) преобразуем следующим образом. Обозначим $n = N_1 - N_{-1}$. При этом намагниченность пределяется как $M_z = g_N \beta_N n$. Вычтем из первого уравнения этой системы третье. Учитывая также, что $N_1 + N_{-1} = N - N_0$, получаем систему из двух уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= -(W_1 + 2W_2)n - pN_0(-\frac{1}{2}W_1 + 2W_2) + pN(\frac{1}{2}W_1 + 2W_2), \\ \frac{dN_0}{dt} &= -\frac{1}{2}pW_1n - 3W_1N_0 + W_1N. \end{aligned} \quad (16.23)$$

Теперь учтем, что p мало. Такой же порядок малости имеют n и отклонение N_0 от своего равновесного значения, равного $N/3$. Если пренебречь членами второго порядка малости, то первое из уравнений (16.23) запишется как

$$\frac{dn}{dt} = -(W_1 + 2W_2)(n - n_0), \quad (16.24)$$

где $n_0 = 2p \frac{N}{3} = n(0)$. Отсюда видно, что скорость установления равновесия для n и, соответственно, для продольной намагниченности M_z есть $(W_1 + 2W_2)$. Обратная ей величина есть время спин-решеточной релаксации

$$\frac{1}{T_1} = W_1 + 2W_2 \quad (16.25)$$

Конкретные примеры рассмотрены ниже.

16.5 Диполь-дипольная релаксация ядер

В молекуле воды 2 протона связаны диполь-дипольным взаимодействием, которое флуктуирует со временем из-за ориентационного движения молекулы:

$$\hat{V}_D(t) = \mathbf{I}_1 \hat{\mathbf{D}}(t) \mathbf{I}_2 \quad (16.26)$$

(ср. (7.4)). Стационарная часть гамильтониана определяет зеемановское взаимодействие

$$\hat{H}_0 = -g_N \beta_N \mathbf{H}(\mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2), \quad (16.27)$$

которое приводит к показанной на рис. 16.2 картине уровней.

При изучении ЯМР твердых тел мы использовали представление гамильтониана диполь-дипольного взаимодействия в сферических координатах

$$\hat{V}_D = \frac{g_N^2 \beta_N^2}{r^3} (A + B + C + D + E + F) \quad (7.7)$$

Структура членов C , D , E и F (см. (7.8)) показывает, что каждый из них приводит к релаксационным переходам между определенной парой уровней: C - между уровнями $|-1\rangle$ и $|0\rangle$, $|0\rangle$ и $|+1\rangle$ (скорость релаксации W_{+1}), D - в обратных направлениях (скорость релаксации W_{-1}), E - между уровнями $|-1\rangle$ и $|+1\rangle$

(скорость релаксации W_{+2}), F - в обратном направлении (скорость релаксации W_{-2}). Члены A и B к переходам между уровнями не ведут.

Для расчета времени T_1 , как видно из (16.25), необходимо рассчитать скорости W_1 и W_2 . Для диполь-дипольного взаимодействия ядер из (15.17) имеем

$$W_1 = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|\langle 0 | \hat{V}_D(t) | +1 \rangle|^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2}, \quad (16.28a)$$

$$W_2 = \frac{1}{\hbar^2} \overline{|\langle -1 | \hat{V}_D(t) | +1 \rangle|^2} \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \quad (16.28b)$$

(результат для других аналогичных переходов, показанных на рис. 16.2, зависеть не должен). Матричный элемент в (16.28a), согласно (7.7), (7.8) есть

$$|\langle 0 | \hat{V}_D(t) | +1 \rangle|^2 = \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \overline{|\langle 0 | D(t) | +1 \rangle|^2} = \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \frac{9}{8} \overline{\sin^2 \theta(t) \cos^2 \theta(t)} = \frac{3}{20} \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \quad (16.29)$$

где угол $\theta(t)$ сферической системы координат флуктуирует в результате движения. Так как движение считается изотропным, усреднение в (16.29) не составляет труда. Аналогично для матричного элемента в (16.28b)

$$\overline{|\langle -1 | \hat{V}_D(t) | +1 \rangle|^2} = \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \overline{|\langle -1 | F(t) | +1 \rangle|^2} = \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \frac{9}{16} \overline{\sin^4 \theta(t)} = \frac{3}{10} \frac{g_N^4 \beta_N^4}{r^6} \quad (16.30)$$

Собирая все члены, получаем окончательный ответ

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{20} \frac{g_N^4 \beta_N^4}{\hbar^2 r^6} \left(\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{8\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (16.31)$$

Для воды при комнатной температуре $\tau_c = 2,7 \cdot 10^{-12}$ с, $r = 1,58$ Å, откуда из (16.31) получаем $T_1 = 6,7$ с. Экспериментально измеренное время меньше, $T_1 = 3,6$ с. Причина расхождения заключается в том, что при расчете мы пренебрегли другими механизмами релаксации, например, влиянием протонов соседних молекул.

График зависимости T_1 от τ_c имеет колоколообразный вид (см. рис. 16.3).

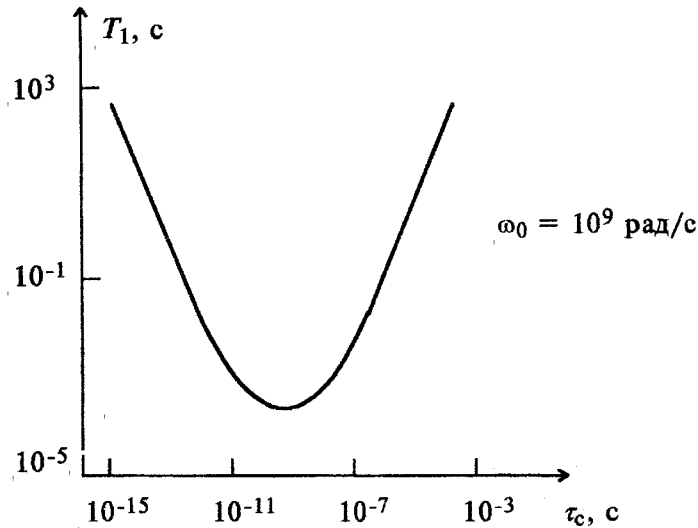


Рис. 16.3

Расчет времени T_2 в трехуровневой системе более сложен, чем расчет T_1 (здесь необходимо поступать аналогично тому, как это было сделано в п. 15.4 для двухуровневой системы).

16.6. Квадрупольная релаксация ядер

Квадрупольное взаимодействие ядер с градиентом электрического поля в молекуле в лабораторной системе координат можно представить в виде

$$\hat{V}_Q = \hat{\mathbf{I}}\mathbf{R}(t)\mathbf{I} \quad (16.32)$$

где $\hat{\mathbf{R}}(t)$ - некоторый тензор, элементы которого пропорциональны квадрупольному моменту Q и вторым производным потенциала электрического поля (см. (8.11), (8.20)). Компоненты этого тензора в лабораторной системе координат флуктуируют при вращении молекулы.

Ограничимся случаем $I = 1$ (дейтерий, азот ^{14}N). Заметим, что рассмотренный нами выше гамильтониан (16.26) для диполь-дипольного взаимодействия двух спинов можно записать через суммарный спин $\mathbf{I} = \mathbf{I}_1 + \mathbf{I}_2$ (см. п. 10.2, формулы (10.5) - (10.13)):

$$\hat{V}_D(t) = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{I}}\mathbf{D}(t)\mathbf{I} \quad (16.33)$$

Данный гамильтониан с формальной точки зрения аналогичен гамильтониану (16.32) (при этом $\frac{g_N^2 \beta_N^2}{r^3}$ заменяется величиной

$\frac{1}{2} e^2 q Q$, а углы θ и ϕ теперь описывают направление градиента электрического поля). Поэтому эффекты релаксации за счет квадрупольного взаимодействия рассчитываются точно так же, как и для диполь-дипольного взаимодействия двух спинов. Выкладки приводят к выражению

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3e^4 q^2 Q^2}{80\hbar^2} \left(\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{8\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (16.34)$$

Данный механизм является основным механизмом релаксации в жидкости для квадрупольных ядер.

16.7. Релаксация за счет расщепления в нулевом поле в ЭПР

Гамильтониан расщепления в нулевом поле имеет вид (см. (10.5), (10.13))

$$\hat{H}_D = \mathbf{S}_1 \hat{\mathbf{D}}(t) \mathbf{S}_2 = \frac{1}{2} \mathbf{S} \hat{\mathbf{D}}(t) \mathbf{S} . \quad (16.35)$$

Здесь в явном виде показано, что при вращении молекулы в растворе тензор расщепления в нулевом поле $\hat{\mathbf{D}}(t)$ является в лабораторной системе координат функцией времени. Расчет скорости релаксации здесь опять аналогичен подробно рассмотренному в п. 16.5 случаю диполь-дипольного взаимодействия двух протонов. Приведем результат:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\Delta^2}{40\hbar^2} \left(\frac{2\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{8\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (16.36)$$

где $\Delta^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$ (см. (10.12)).

Эта формула для большинства триплетных молекул предсказывает очень малые времена T_1 и T_2 . Поэтому линии триплетных молекул в растворе полностью уширены. Эти состояния можно изучать только в твердом теле.

16.8. Понятие о спин-вращательном взаимодействии

Если молекула вращается, движения ядер и электронов создают магнитные поля. Действительно, при вращении каждый из зарядов молекулы создает ток, пропорциональный частоте вращения и, соответственно, угловому вращательному моменту $\hbar \mathbf{J}$. Токи, в свою очередь, наводят магнитные поля. Усреднение этих полей по электронным и ядерным волновым функциям приводит к разным результатам. Поэтому появляется нескомпенсированная разность их, пропорциональная угловому моменту. В результате между ядерным спином в молекуле и угловым моментом \mathbf{J} возникает взаимодействие, которое называется спин-вращательным и которое в общем виде определяется гамильтонианом

$$\hat{H}_{\Pi} = -\hat{\mathbf{I}} \hat{\mathbf{C}} \mathbf{J}, \quad (16.37)$$

где $\hat{\mathbf{C}}$ - тензор спин-вращательного взаимодействия. При вращении флуктуирует как $\hat{\mathbf{C}}$ так и \mathbf{J} (последний меняется по величине и направлению при столкновении молекул).

В ЭПР имеет место аналогичное взаимодействие между электронным спином и оператором вращательного момента:

$$\hat{H}_{SJ} = \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{C}} \mathbf{J}. \quad (16.38)$$

Спин-вращательное взаимодействие обуславливает основной механизм для релаксации в газах.

Приложение. Средние значения произведений элементов тензоров для вращающейся молекулы

Рассмотрим тензор $\hat{\mathbf{T}} = \|t_{ij}\|$, являющийся матрицей 3×3 (т.е. $i, j = 1, 2, 3$). При повороте системы координат его компоненты преобразуются через направляющие косинусы новой системы координат (см. приложение 1 к ч. I),

$$t'_{ij} = \sum_{s,r} l_{is} t_{sr} l_{jr}. \quad (16.39)$$

Для этих косинусов имеет место условие ортогональности

$$\sum_i l_{is} l_{ir} = \delta_{sr}. \quad (16.40)$$

Внутренним произведением двух тензоров $\hat{\mathbf{T}}$ и $\hat{\mathbf{g}}$ называется

$$(\mathbf{T} : \mathbf{g}) = \sum_{i,j} t_{ij} g_{ji}. \quad (16.41)$$

Легко доказать, что внутреннее произведение тензоров инвариантно относительно преобразования (16.39), т.е. оно является скаляром.

Будем теперь рассматривать молекулу, которая изотропно вращается в растворе. Пусть тензор \hat{T} связан с молекулярными осями (это может быть тензор СТВ, g -тензор и т.д.). Поставим вопрос о средних значениях произведений элементов тензоров $t_{ij}t_{km}$, где индексы i, j, k и m нумеруют оси неподвижной лабораторной системы. Обозначим $\hat{T}_0 = \left\| t_{\alpha\beta}^0 \right\|$ диагональный тензор в системе главных осей молекулы, которые, естественно, вместе с ней вращаются. Тогда

$$\overline{t_{ij}t_{km}} = \sum_{s,r} \overline{l_{i\alpha}l_{j\alpha}l_{k\beta}l_{m\beta}t_{\alpha\alpha}^0t_{\beta\beta}^0} \quad (16.42)$$

Будем рассматривать коэффициенты

$$D_{ijkm}^{\alpha\beta} = \overline{l_{i\alpha}l_{j\alpha}l_{k\beta}l_{m\beta}} \quad (16.43)$$

Эти коэффициенты обладают очевидными свойствами симметрии относительно перестановки пар индексов i и j , k и m .

Рассмотрим два орта молекулярной системы координат \mathbf{a} и \mathbf{b} (они могут совпадать). В некоторый момент времени они имеют проекции на оси лабораторной системы соответственно a_x, a_y, a_z и b_x, b_y, b_z (каждая из них есть соответствующий косинус l_{is}). При изотропном вращении с такой же вероятностью достигаются повороты молекулы в три другие ориентации, для которых $\mathbf{a}' = (-a_x, a_y, a_z)$, $\mathbf{b}' = (-b_x, b_y, b_z)$, $\mathbf{a}'' = (a_x, -a_y, a_z)$, $\mathbf{b}'' = (b_x, -b_y, b_z)$, $\mathbf{a}''' = (a_x, a_y, -a_z)$, $\mathbf{b}''' = (b_x, b_y, -b_z)$. Пусть индекс α в (16.43) соответствует \mathbf{a} , а индекс β - \mathbf{b} . Тогда любой из направляющих косинусов в (16.43) при таких поворотах один раз меняет знак. Отсюда видно, что $D_{ijkm}^{\alpha\beta}$ не будет равен нулю только в случае, если в (16.43) какие-нибудь два косинуса меняют знак одновременно, т.е. если индексы i, j, k и m попарно равны. Математическая формулировка этого:

$$D_{ijkm}^{\alpha\beta} = p\delta_{ij}\delta_{km} + q\delta_{ik}\delta_{jm} + q\delta_{im}\delta_{jk}, \quad (16.44)$$

где p и q - некоторые константы (зависят от α и β). Эти константы для второго и третьего членов правой части (16.44) равны в силу отмеченных выше свойств симметрии относительно перестановки индексов.

Чтобы найти p и q , рассмотрим сумму $\sum_{i,k} D_{iikk}^{\alpha\beta}$. Из

(16.44) легко получить, что эта сумма равна $9p + 6q$. С другой стороны, из (16.43) с использованием (16.40) нетрудно увидеть, что она должна быть равной единице. Также рассмотрим сумму $\sum_{i,j} D_{ijji}^{\alpha\beta}$. Из (16.44) получаем, что эта сумма равна $3p + 12q$. С

другой стороны, из (16.43) и (16.40) можно установить, что эта сумма должна быть равной $\delta_{\alpha\beta}$. Итак, получаем систему уравнений

$$\begin{cases} 9p + 6q = 1, \\ 3p + 12q = \delta_{\alpha\beta}. \end{cases} \quad (16.45)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} p &= \frac{1}{15}(2 - \delta_{\alpha\beta}), \\ q &= \frac{1}{30}(3\delta_{\alpha\beta} - 1). \end{aligned} \quad (16.46)$$

Всего имеется три типа отличных от нуля коэффициентов $D_{ijkm}^{\alpha\beta}$. Для них из (16.44) и (16.46) в итоге имеем

$$\begin{aligned} D_{iiii}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{15}(1 + 2\delta_{\alpha\beta}), \\ D_{ijji}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{15}(2 - \delta_{\alpha\beta}), \quad i \neq j \\ D_{ijji}^{\alpha\beta} &= \frac{1}{30}(3\delta_{\alpha\beta} - 1), \quad i \neq j \end{aligned} \quad (16.47)$$

Тогда для отличных от нуля произведений элементов тензоров $t_{ij}t_{km}$ получаем

В данной главе мы будем рассматривать резонанс в системе двух типов спинов, связанных каким-либо взаимодействием. Это могут быть, например, электроны и ядра, между которыми существует сверхтонкое взаимодействие. Могут также быть ядра двух сортов (например ^1H и ^{13}C), между которыми имеется спин-спиновое взаимодействие и т.д.

17.1. Эффект Оверхаузера

Пусть есть система электронных спинов и связанная с ней каким-либо взаимодействием (контактным, диполь-дипольным) система ядерных спинов, причем это взаимодействие флуктуирует со временем. Примером может служить реакция перезарядки между ионами и нейтральными молекулами в растворе. Из-за перезарядки контактное взаимодействие неспаренного электрона с протонами флуктуирует со временем. Перезарядка является обычно очень быстрым процессом, поэтому в спектре ЭПР наблюдается только одна обменно-суженная линия без СТВ.

Поставим теперь следующий опыт. Будем следить за поглощением на частоте резонанса протонов при одновременном воздействии на частоте резонанса неспаренных электронов (т.е. имеется два источника переменного поля). Оказывается, что насыщение электронного резонанса приводит к усилению сигнала протонного резонанса в сотни раз. Этот эффект называется эффектом Оверхаузера.

Для объяснения этого эффекта ограничимся для простоты случаем, когда в радикале имеется только одно ядро. Будем рассматривать гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t) \quad (17.1)$$

где

$$\hat{H}_0 = g\beta H S_z + g_N \beta_N H I_z,$$

$$\hat{V}(t) = a(t) \mathbf{I} \mathbf{S}$$

причем $a(t) = 0$.

$$\begin{aligned} \overline{t_{ii}t_{ii}} &= \sum_{\alpha,\beta} D_{iii}^{\alpha\beta} t_{\alpha\alpha}^0 t_{\beta\beta}^0 = \frac{1}{15} \left((\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}\})^2 + 2\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}^2\} \right), \\ \overline{t_{ii}t_{jj}} &= \sum_{\alpha,\beta} D_{ijj}^{\alpha\beta} t_{\alpha\alpha}^0 t_{\beta\beta}^0 = \frac{1}{15} \left(2(\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}\})^2 - \text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}^2\} \right), \quad i \neq j \\ \overline{t_{ij}t_{ji}} &= \sum_{\alpha,\beta} D_{iji}^{\alpha\beta} t_{\alpha\alpha}^0 t_{\beta\beta}^0 = \frac{1}{30} \left(-(\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}\})^2 + 3\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}^2\} \right), \quad i \neq j \end{aligned} \quad (16.48)$$

Заметим, что $\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}^2\} = (\mathbf{T}:\mathbf{T})$ (внутреннее произведение тензора самого на себя). Часто приходится иметь дело со случаем $\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}\} = 0$. Для этого случая (16.48) переписывается в виде:

$$\begin{aligned} \overline{t_{ii}t_{ii}} &= \frac{2}{15} (\mathbf{T}:\mathbf{T}), \\ \overline{t_{ii}t_{jj}} &= \frac{1}{15} (\mathbf{T}:\mathbf{T}), \quad i \neq j \\ \overline{t_{ij}t_{ji}} &= \frac{1}{10} (\mathbf{T}:\mathbf{T}), \quad i \neq j \end{aligned} \quad (16.49)$$

Рассмотрим теперь задачу о корреляции двух разных тензоров $\hat{\mathbf{T}}$ и $\hat{\mathbf{g}}$. Пусть $\text{Sp}\{\hat{\mathbf{T}}\} = \text{Sp}\{\hat{\mathbf{g}}\} = 0$. Заметим, что внутреннее произведение суммы этих тензоров на саму себя есть

$$(\mathbf{g} + \mathbf{T} : \mathbf{g} + \mathbf{T}) = \sum_{i,j} (g_{ij} + T_{ij})(g_{ji} + T_{ji}) = (\mathbf{g}:\mathbf{g}) + 2(\mathbf{g}:\mathbf{T}) + (\mathbf{T}:\mathbf{T}) \quad (16.50)$$

В (16.49) вместо тензора $\hat{\mathbf{T}}$ и его компонент подставим тензор $\hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{g}}$ и его компоненты. С использованием (16.50) получаем

$$\begin{aligned} \overline{g_{ii}t_{ii}} &= \frac{2}{15} (\mathbf{g}:\mathbf{T}), \\ \overline{g_{ii}t_{jj}} &= -\frac{1}{15} (\mathbf{g}:\mathbf{T}), \quad i \neq j \\ \overline{g_{ij}t_{ji}} &= \frac{1}{10} (\mathbf{g}:\mathbf{T}), \quad i \neq j \end{aligned} \quad (16.51)$$

При большой частоте флуктуаций $a(t)$ в спектрах ЭПР и ЯМР наблюдается только по одной линии. Гамильтониан \hat{H}_0 имеет четыре собственных состояния. Для описания населенностей этих состояний введем параметры $p = g\beta H / 2kT$ и $q = g_N\beta_N H / 2kT$. Полное число частиц системы обозначим N . Схема уровней, энергии и равновесные населенности показаны на рис. 17.1 (ср. п. 2.2).

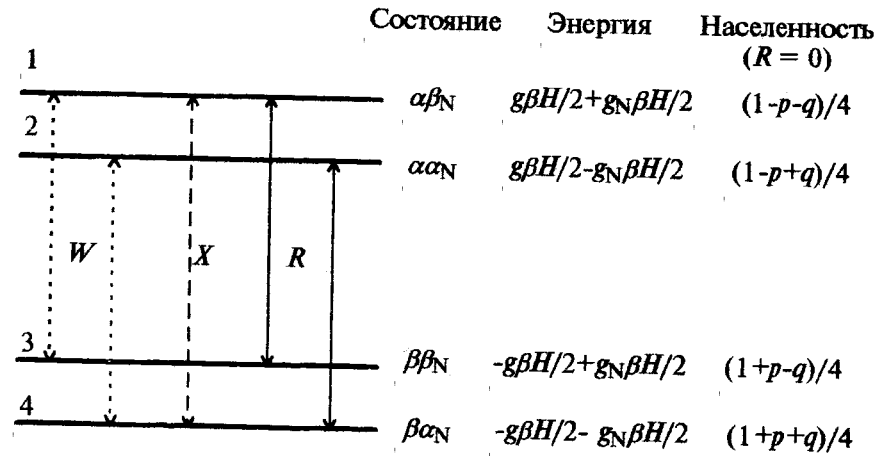


Рис. 17.1

На рис. 17.1 прерывистыми линиями показаны релаксационные переходы. Ядерной релаксацией здесь пренебрегаем. Скорость перехода с уровней 3 и 4 на уровни 1 и 2 соответственно есть $W e^{-p}$, скорость обратных переходов - $W e^p$ (W - среднее значение скорости для переходов туда и обратно). С учетом малости p эти скорости записываются как $W(1-p)$ и $W(1+p)$. Переход между уровнями 1 и 4 обусловлен флуктуирующим членом $\hat{V}(t)$ в гамильтониане (17.1). Его скорость запишем в виде $X(1-p-q)$ для перехода вверх и $X(1+p+q)$ для перехода вниз (X - среднее значение скорости). Сплошной линией на рис. 17.1 показаны переходы ЭПР, которые происходят за счет накачки переменным полем. Скорость этих переходов обозначена R .

Отметим, что переходы между уровнями 2 и 3 для рассматриваемого гамильтониана не реализуются.

Рассмотрим два случая. В первом накачка сигнала ЭПР отсутствует, $R = 0$. Для этого случая из показанных на рис. 17.1 населенностей следует, что разность населенностей для ядерного спина есть

$$N(\alpha_N) - N(\beta_N) = N_2 + N_4 - N_1 - N_3 = Nq. \quad (17.2)$$

Во втором случае пусть включена мощная накачка ЭПР-перехода, $R \gg W, X$. Из схемы уровней видно, что $N_1 = N_3$ и $N_2 = N_4$. Из схемы уровней также видно, что суммарные населенности пары уровней 1 и 3 ($N_1 + N_3$) и пары 2 и 4 ($N_2 + N_4$) определяется только релаксационным процессом X . Тогда в равновесии для этих пар имеем $(N_1 + N_3)X(1+p+q) = (N_2 + N_4)X(1-p-q)$. Так как сумма всех населенностей постоянна, $N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N$, то все населенности из этих условий определяются:

$$\begin{aligned} N_1 = N_3 &= \frac{N}{4}(1-p-q), \\ N_2 = N_4 &= \frac{N}{4}(1+p+q). \end{aligned} \quad (17.3)$$

Отсюда разность населенностей для ядерного спина

$$N(\alpha_N) - N(\beta_N) = N(p+q). \quad (17.4)$$

Сравнение с (17.2) показывает, что разность населенностей ядерных спинов увеличилась в число раз

$$1 + \frac{p}{q} = 1 + \frac{g\beta}{g_N\beta_N} = 659 \quad (17.5)$$

Сигнал ЯМР протонов также должен возрасти в 659 раз. (В реальности увеличение обычно меньше из-за неполного насыщения ЭПР и других причин.)

Таким образом, накачка ЭПР-перехода подавляет все релаксационные процессы и равновесие между состояниями

ядерного спина α_N и β_N поддерживается теперь за счет переходов вверх и вниз с отношением вероятностей, которое определяется бoльцмановским фактором для электронного спина. То есть бoльцмановская разность населенностей для электронного спина перекачивается в разность населенностей для ядерного спина.

В эффекте Оверхаузера может наблюдаться и инверсия ядерной намагниченности. Это происходит в том случае, если доминирует механизм релаксации за счет флуктуирующего анизотропного диполь-дипольного взаимодействия. Тогда включается канал релаксации $\alpha\alpha_N \leftrightarrow \beta\beta_N$, причем он оказывается более эффективным, чем $\alpha\beta_N \leftrightarrow \beta\alpha_N$. Тогда верхний ядерный уровень (β_N) будет более заселен, что и приводит к излучению радиочастотной энергии.

Создание небoльцмановского распределения по уровням называется в магнитном резонансе поляризацией. В данном случае, когда поляризация создается радиочастотным воздействием, используется термин *динамическая поляризация ядер*.

Здесь мы рассмотрели электрон-ядерный эффект Оверхаузера. Но примерно так же может возникать ядерно-ядерный эффект, если в системе имеются ядра двух различных сортов и между ними существует взаимодействие.

17.2. Двойной электронно-ядерный резонанс

Сокращенное название этого эффекта ДЭЯР, английское сокращение ENDOR (от слов Electron-Nuclear Double Resonance).

Рассмотрим радикал в жидкости, в котором неспаренный электрон взаимодействует с одним ядром. Гамильтониан этой системы (см. п. 2.2) имеет вид

$$\hat{H} = g\beta H S_z + a S_z I_z - g_N \beta_N H I_z \quad (2.7)$$

Уровни энергии показаны на рис. 17.2 (для случая $a < 2g_N\beta_N H$).

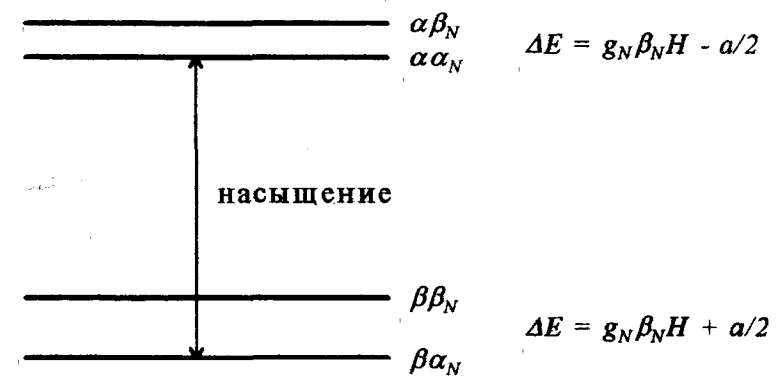


Рис. 7.2

В эксперименте ДЭЯР один из ЭПР-переходов насыщается (пусть, например, это переход $\alpha\alpha_N \leftrightarrow \beta\alpha_N$ (см. рис. 17.2)). Населенности этих состояний в результате выравниваются. Населенности же состояний $\alpha\beta_N$ и $\beta\beta_N$ остаются неизменными (если пренебречь релаксацией). Включим теперь радиочастотное поле на частоте, близкой к ядерным переходам. При сканировании этой частоты насыщение перехода $\alpha\alpha_N \leftrightarrow \beta\alpha_N$ частично снимается из-за перераспределения населенностей. В результате наблюдается увеличение сигнала ЭПР. Как функция частоты сканирования, это увеличение имеет вид двух резонансных линий с частотами

$$\omega_{1,2} = \left| \gamma_N H \pm \frac{a}{2\hbar} \right| \quad (17.6)$$

(Знак модуля в правой части означает, что формула справедлива и для случая $a > 2g_N\beta_N H$.) Из положения этих линий можно определить как a , так и γ_N (т.е. тип ядра).

Если изучается взаимодействие с ядрами матрицы, то величина a становится близкой к нулю и наблюдается всего одна линия.

Преимущество метода ДЭЯР перед обычным ЭПР состоит в возможности изучения значительно более слабых

электрон-ядерных взаимодействий. Это обусловлено тем, что здесь линии разрешаются намного лучше. Рассмотрим случай взаимодействия электрона со многими ядрами. Пусть имеется набор из n ядер одного типа с константами a_i , $i = 1, 2, \dots, n$. Различные уровни энергии определяются набором спиновых проекций m_S для электрона и m_i для ядер (ср. п.2.2)

$$E = g\beta H m_S + m_S \sum_{i=1}^n a_i m_i - g_N \beta_N H_0 \sum_{i=1}^n m_i. \quad (17.7)$$

Переходы в ЭПР происходят с изменением квантовых чисел $\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_i = 0$. Отсюда получаются резонансные частоты ЭПР

$$\omega_e = \gamma H + \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{\hbar} m_i \quad (17.8)$$

Разные комбинации m_i в общем случае произвольных констант a_i дают в спектре всего 2^n линий (если все ядра эквивалентны, то всего $n+1$ линия). Вероятность ядерного перехода определяется матричным элементом $\langle m_1', \dots, m_n' | g_N \beta_N H (I_{1x} + \dots + I_{nx}) | m_1, \dots, m_n \rangle$. Для отличия этого матричного элемента от нуля необходимо, чтобы только одно из квантовых чисел слева m_1', \dots, m_n' отличалось на единицу от соответствующих квантовых чисел справа m_1, \dots, m_n . (При этом $\Delta m_S = 0$.) Поэтому резонансные частоты для ядерных переходов имеют вид

$$\omega_N = \left| m_S \frac{a_k}{\hbar} - \gamma_N H \right|, \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (17.9)$$

Всего имеем $2n$ линий (если ядра эквивалентны, то две линии).

Таким образом, линий в спектре ДЭЯР может быть существенно меньше, чем в спектре ЭПР. Так как полное расщепление $\sum a_i$ в обоих случаях одинаково, это означает улучшение разрешения. В реальных ситуациях разрешение может быть намного лучше, чем в ЭПР. Важно также отметить, что в ДЭЯР по сравнению с ЭПР не происходит потери

информации, а интерпретация спектра становится более простой.

Наблюдению сигнала ДЭЯР могут мешать процессы релаксации между уровнями. Поэтому существенным в этих экспериментах является выбор оптимального температурного диапазона, где эти процессы сказываются наименьшим образом.

Иногда также используется эксперимент TRIPLE, в котором осуществляется одновременное возбуждение обоих ядерных переходов (см. рис. 17.2). При этом достигается выигрыш в чувствительности, менее жесткими являются также требования к ядерной релаксации.

17.3. Подавление спин-спинового взаимодействия в ЯМР

При наличии многих ядер спин-спиновое взаимодействие усложняет спектр ЯМР и нередко приводит к неразрешенным спектрам. Маскирующее влияние спин-спинового взаимодействия можно в значительной степени подавить, если проводить насыщение соответствующих спинов мощным радиочастотным полем. Подавление спин-спинового взаимодействия применяется не только для упрощения спектров, но также и для определения относительных знаков констант спин-спинового взаимодействия и других задач.

Рассмотрим систему из двух ядерных спинов I_1 и I_2 (оба $1/2$), связанных слабым спин-спиновым взаимодействием. (Взаимодействие обычно называют слабым, если константа $J \ll |\omega_1 - \omega_2|/2\pi$, где ω_1 и ω_2 - резонансные частоты спинов в отсутствие взаимодействия, т.е. здесь речь идет о системе АХ.) Ядра могут быть как одного, так и разных сортов. При нормальных условиях спектр ядра I_1 состоит из двух линий на частотах $\omega_1 \pm \pi J$. Теперь на резонансной частоте второго спина приложим радиочастотное поле $2H_2 \cos(\omega_2 t)$. Это поле пусть будет достаточно мощным, чтобы сразу возбуждать обе резонансные линии спина 2, $\gamma H_2 \gg \pi J$ (см. п. 13.4), но тем не менее достаточно слабым, чтобы не оказывать влияния на спин 1, $\gamma H_2 \ll |\omega_1 - \omega_2|$. Гамильтониан системы тогда имеет вид

$$\hat{H} = -\omega_1 I_{1z} - \omega_2 I_{2z} + 2\pi J I_{1z} I_{2z} + \gamma_2 2H_2 \cos \omega_2 t I_{2x} \quad (17.10)$$

Рассмотрение будем проводить в системе координат, вращающейся с частотой ω_2 . Отметим, что переход во вращающуюся систему координат обоснован нами был только для макроскопического момента намагниченности см п. 13.4. Оказывается, что аналогичный результат можно получить и для квантовомеханического оператора спина. Действительно, если в уравнении (5.3) гамильтониан положить равным $-\gamma_N \hbar \mathbf{N} \mathbf{H}$, то для оператора спина получается уравнение движения

$$\frac{d\mathbf{I}}{dt} = \gamma_N \mathbf{I} \times \mathbf{H}, \quad (17.11)$$

которое формально совпадает с аналогичным уравнением (13.2) для вектора макроскопической намагниченности. Эти рассуждения приводят к понятию действующего на спин эффективного поля (ср. (13.11), (13.14)).

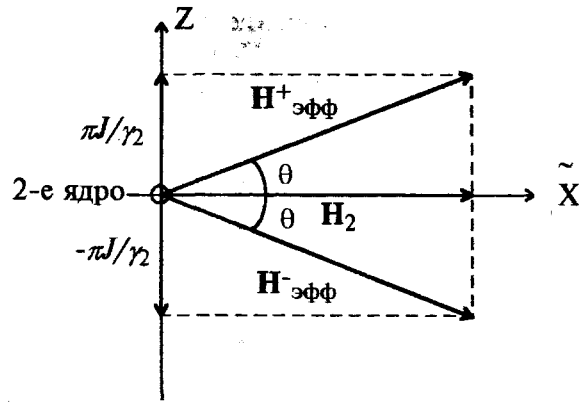


Рис. 7.3

Во вращающейся системе координат на второе ядро действуют поля $\mathbf{H}_{\text{эфф}}^+$ при проекции $+1/2$ первого спина и $\mathbf{H}_{\text{эфф}}^-$ при его проекции $-1/2$ (см. рис. 17.3). Данные поля складываются из поля \mathbf{H}_2 и “поля”, определяемого спин-спиновым взаимодействием. Показанный на рис. 17.3 угол θ

определяется соотношением $\tan \theta = \pi J / \gamma_2 H_2$. Из рис. 17.3 видно, что

$$H_{\text{эфф}} = |\mathbf{H}_{\text{эфф}}^{\pm}| = \sqrt{H_2^2 + (\pi J / \gamma_2)^2} \quad (17.12)$$

Второй спин квантуется вдоль $\mathbf{H}_{\text{эфф}}^+$ или $\mathbf{H}_{\text{эфф}}^-$. Соответствующие состояния обозначим α_2^+ , β_2^+ , α_2^- , β_2^- . Их энергии $-\gamma_2 \hbar H_{\text{эфф}} / 2$ для состояний α_2^{\pm} и $\gamma_2 \hbar H_{\text{эфф}} / 2$ для состояний β_2^{\pm} . Схема уровней и их энергии для рассматриваемой двухспиновой системы показаны на рис. 17.4.

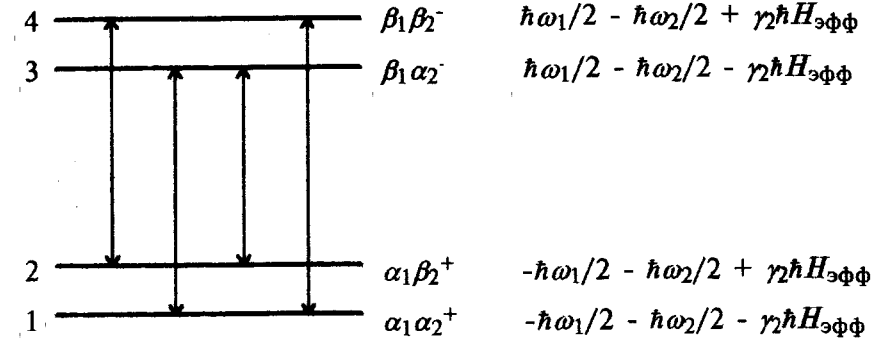


Рис. 17.4

При воздействии переменным магнитным полем на частоте, близкой к резонансной частоте первого спина будут наблюдаться четыре перехода, которые также показаны на рис. 17.4. Их частоты и интенсивности приведены в табл. 17.1.

Таблица 17.1

Переход	Частота	Интенсивность
$1 \leftrightarrow 3$	ω_1	$\cos^2 \theta$
$2 \leftrightarrow 4$	ω_1	$\cos^2 \theta$
$2 \leftrightarrow 3$	$\omega_1 - \gamma_2 H_{\text{эфф}}$	$\sin^2 \theta$
$1 \leftrightarrow 4$	$\omega_1 + \gamma_2 H_{\text{эфф}}$	$\sin^2 \theta$

Интенсивности переходов здесь можно получить с помощью рассуждений, аналогичных проведенным в п. 9.4. Итак, вместо двух линий для спина 1 при воздействии поля H_2 теперь в спектре возникают три. Они показаны на рис. 17.5.

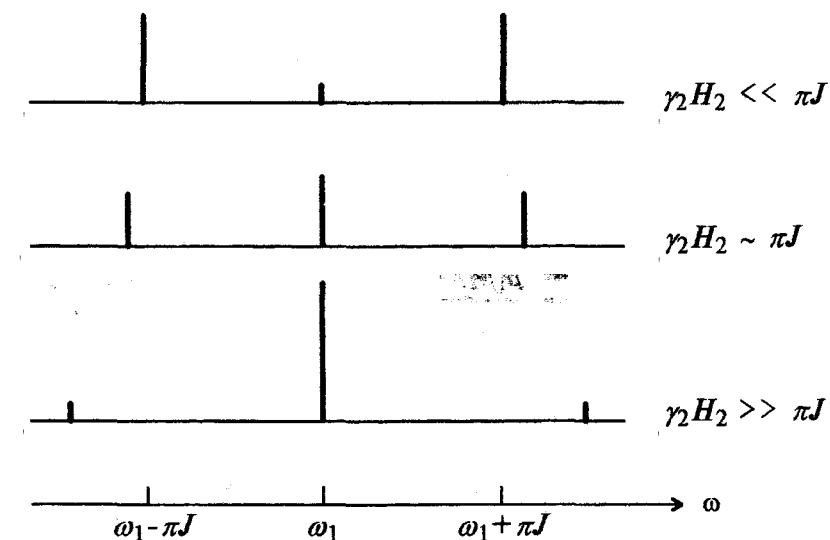


Рис. 17.5

Одна линия находится в центре спектра на частоте ω_1 , ее интенсивность $2\cos^2\theta$. Две других - по краям, на частотах $\omega_1 \pm \sqrt{\gamma_2^2 H_2^2 + \pi^2 J^2}$; интенсивность каждой из них $\sin^2\theta$.

Если $\gamma_2 H_2 \gg \pi J$, то $\theta \rightarrow 0$ и боковые линии исчезают. В спектре остается только одна линия, т.е. спин-спиновое взаимодействие перестает себя проявлять. В этом случае говорят, что происходит *развязка* по одному из типов ядер (в англоязычной литературе это называется *decoupling*).

Глава 18. ХИМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ЯДЕР

18.1. Химическая поляризация и ее механизмы

Оказывается, вид спектров ЭПР или ЯМР, полученных непосредственно в ходе приводящей к образованию исследуемого вещества химической реакции, может существенно отличаться от спектров, полученных в условиях равновесия. Например, на рис. 18.1 приводятся спектры ЯМР на протонах для этилиодида $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$, записанные в равновесных условиях и непосредственно в ходе химической реакции, приводящей к его образованию.

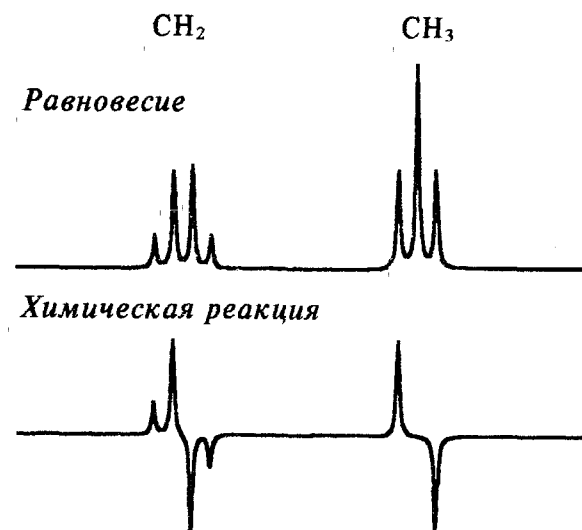


Рис. 18.1

Появление отрицательных пиков означает эмиссию. Такая картина является серьезным отличием от равновесной ситуации, в которой может наблюдаться только поглощение. Эмиссия означает инверсную заселенность энергетических уровней. Как уже отмечалось в гл. 17, неБольцмановское распределение между уровнями в магнитном резонансе

называется поляризацией. В данном случае речь идет о поляризации, вызванной химической реакцией. Поэтому такие эффекты называются *химической поляризацией ядер (ХПЯ)*.

Показанный на рис. 18.1 случай различной поляризации в рамках одного мультиплета линий называется *мультиплетным эффектом ХПЯ*. Причем в данном случае поглощение наблюдается в левой части мультиплета, а эмиссия справа, поэтому здесь говорят об эффекте типа АЕ (absorption-emission). В противоположном случае говорят об эффекте типа ЕА. ХПЯ сопровождается также усилением сигнала, которое может достигать нескольких тысяч (существенно больше, чем в электрон-ядерном эффекте Оверхаузера (ср. п. 17.2)). Если наблюдается лишь изменение интенсивности сигнала (усиление, уменьшение, изменение знака), а поляризация в мультиплете не меняется, говорят об *интегральном* эффекте ХПЯ. Интегральные эффекты классифицируются как эффекты типа А и Е.

Аналогичные эффекты, связанные с неравновесной заселенностью уровней, наблюдаются и в ЭПР. Один из примеров будет обсуждаться в п. 18.2. В этом случае говорят о *химической поляризации электронов (ХПЭ)*.

Химическая поляризация может возникать по нескольким механизмам. Основными считаются следующие два. Согласно одному из них, поляризация возникает, если реакция проходит по пути возбуждения исходной молекулы в состояние, которое может переходить в возбужденные триплетные состояния. При этом три триплетных подуровня могут населяться неодинаково. Если, например, преимущественно населен подуровень T_z (см. (10.23)), тогда в продуктах реакции будут заселены преимущественно состояния двух электронных спинов $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$, состояния же $|\alpha\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ будут обеднены. Такой механизм возникновения поляризации электронных спинов называется *триплетным механизмом* поляризации.

Более распространен другой механизм, который реализуется, если в ходе реакции происходит образование радикальных пар. Для пары возможно два типа состояния - синглетное и триплетное. Если пара рождается в синглетном состоянии, состояния двух электронных спинов $|\alpha\beta\rangle$ и $|\beta\alpha\rangle$ будут в начальный момент времени преобладать, состояния же $|\alpha\alpha\rangle$ и $|\beta\beta\rangle$ будут обеднены. Такой механизм возникновения поляризации называется *механизмом радикальных пар*.

Для возникновения ядерной поляризации необходима также последующая химическая реакция. В триплетном состоянии рекомбинация радикалов в паре затруднена. Поэтому наиболее вероятный канал дальнейшего химического превращения здесь связан с выходом в объем с последующей реакцией радикалов с растворителем. Для пары в синглетном состоянии более вероятным каналом является рекомбинация или диспропорционирование двух радикалов. Такие реакции происходят при непосредственном контакте радикалов, который, разумеется, осуществляется в пределах одной элементарной ячейки вещества. Говорят, что они происходят в "клетке" вещества. Как будет показано ниже, между синглетным и триплетным состояниями могут происходить переходы. Такие переходы называются также *интеркомбинационными переходами* или *синглет-триплетной конверсией*. Оказывается, что скорость перехода зависит от спинового состояния ядер. Поэтому получается так, что магнитные ядра в продуктах реакции в клетке и реакции в объеме поляризованы, причем по разному.

Рассмотрим механизм радикальных пар подробнее.

18.2. Радикальная пара, поляризация электронов

Гамильтониан пары из двух радикалов запишем в виде

$$\hat{H} = \hbar\omega_1 S_{1z} + \hbar\omega_2 S_{2z} - \hbar J \left(\frac{1}{2} + 2S_1 S_2 \right), \quad (18.1)$$

где S_1 и S_2 - операторы спинов, J - обменный интеграл, а частоты ω_1 и ω_2 определяют положения резонансных линий для изолированных радикалов. В достаточно сильном магнитном поле (когда энергия зеемановского взаимодействия много больше сверхтонкого) для этих частот имеем

$$\hbar\omega_1 = g_1 \beta H + \sum a_{1i} m_{1i}, \quad \hbar\omega_2 = g_2 \beta H + \sum a_{2i} m_{2i}. \quad (18.2)$$

Здесь g_1, g_2 - g-факторы, a_{1i}, a_{2i} - константы СТВ с ядрами, m_{1i}, m_{2i} - наборы проекций ядерных спинов для радикалов 1 и 2 соответственно. Принципиальным отличием от рассмотренного ранее гамильтониана (10.1) является то, что резонансные

частоты ω_1 и ω_2 могут не совпадать. В слабых полях сверхтонкое взаимодействие необходимо учитывать в общем виде (2.2).

Введем оператор суммарного спина $S = S_1 + S_2$ и разность резонансных частот $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$. Решать гамильтониан (18.1) будем в базисе волновых функций триплетного и синглетного состояний:

$$\begin{aligned} |T_1\rangle &= |\alpha\alpha\rangle, \\ |T_0\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle), \\ |T_{-1}\rangle &= |\beta\beta\rangle, \\ |S\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|\alpha\beta\rangle - |\beta\alpha\rangle). \end{aligned} \quad (18.3)$$

Легко убедиться, что состояния $|T_1\rangle$ и $|T_{-1}\rangle$ являются для гамильтониана (18.1) собственными, в то время как $|T_0\rangle$ и $|S\rangle$ смешиваются друг с другом. Уровни энергии, волновые функции и возможные переходы показаны на рис. 18.2, где $\tan 2\varphi = \Delta\omega/2J$.

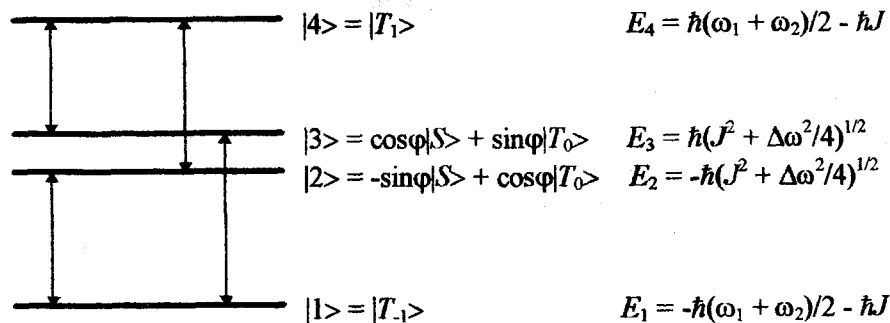


Рис. 18.2

В условиях термического равновесия спектр ЭПР пары выглядит, как показано на рис. 18.3 (с указанием относительных интенсивностей и к какому переходу относится каждая линия).

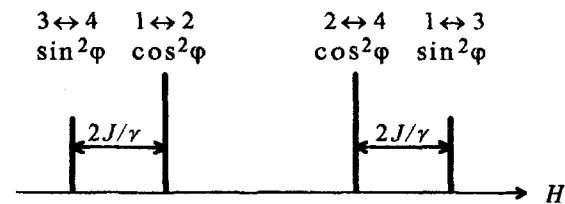


Рис. 18.3

Пусть теперь пара только что родилась, причем ее исходное состояние синглетное. Схема энергетических уровней, показанная на рис. 18.2, позволяет сделать два важных вывода.

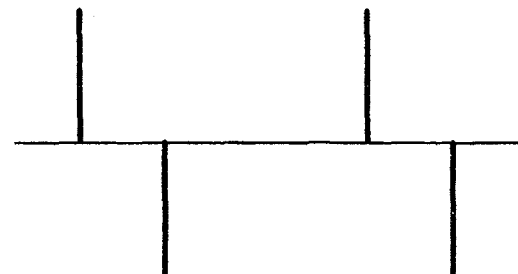


Рис. 18.4

Во-первых, вначале будут населены только состояния 2 и 3. Это приведет к тому, что для переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $1 \leftrightarrow 3$ вместо поглощения должна наблюдаться эмиссия, а интенсивности всех линий будут существенно больше, чем в условиях термодинамического равновесия (так как состояния 1 и 4 вначале пусты). Спектр ЭПР сразу после образования пары показан на рис. 18.4. Такая неравновесная заселенность электронных спиновых состояний и называется химической поляризацией электронов. Отметим, что интенсивности всех линий на рис. 18.4 одинаковы. Это следует из того, что помимо вероятностей перехода необходимо также учитывать

населенности, пропорциональные $\cos^2\varphi$ для состояния $|1\rangle$ и $\sin^2\varphi$ для состояния $|2\rangle$.

Во-вторых, исходное синглетное состояние только что родившейся пары не является собственным для гамильтониана. Это означает, что волновая функция пары должна описываться суперпозицией состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ и находиться путем решения нестационарного уравнения Шредингера. Наблюдаемые при этом эффекты, зависящие от времени, принято называть *квантовыми биениями*.

Показанный на рис. 18.4 поляризованный спектр ЭПР действительно наблюдается для пар, стабилизированных в твердой фазе. Практически важным примером таких пар являются пары, возникающие при разделении зарядов после поглощения кванта света в фотосинтезирующих реакционных центрах растений и бактерий. (Конечно, в твердом теле необходимо учитывать и диполь-дипольное взаимодействие частиц в паре, однако принципиального значения для общей картины формирования поляризации это не имеет.) При малых временах наблюдения (меньших 100 нс) спектр ЭПР оказывается зависящим от времени из-за квантовых биений. В дальнейшем биения затухают вследствие разброса резонансных частот ω_1 и ω_2 .

В жидкости картина поляризации сложнее из-за относительного движения частиц. Поскольку обменное взаимодействие резко спадает с увеличением расстояния между радикалами, подавляющую часть своего времени жизни пара проводит в разделенном состоянии, когда $J = 0$. Поэтому наблюдаемые в спектре ЭПР расщепления от J обычно не зависят. ХПЭ возникает, если подробно рассмотреть эволюцию спектра ЭПР в ходе движения радикалов пары и учесть при этом влияние зависящего от расстояния обменного взаимодействия J (здесь мы делать этого не будем).

До сих пор мы рассматривали только электронные спины. Чтобы понять причину возникновения химической поляризации ядер, необходимо подробно рассмотреть эволюцию волновой функции сразу после рождения пары. Примечательно, что поляризация ядер в отличие от электронной поляризации в основном формируется при $J = 0$. Этим существенно упрощается описание эффектов в жидкости.

18.3. Синглет-триплетная конверсия в радикальной паре, поляризация ядер

Как отмечалось выше, волновая функция пары сразу после ее рождения должна описываться суперпозицией состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ (спиновая релаксация, которую мы здесь не учитываем, в дальнейшем приведет к переходам и в оба оставшихся состояния). Решение нестационарного уравнения Шредингера имеет вид

$$\Psi = C_2 \exp(-iE_2 t / \hbar) |2\rangle + C_3 \exp(-iE_3 t / \hbar) |3\rangle. \quad (18.4)$$

(Коэффициенты C_2 и C_3 от времени не зависят.) Подставляя сюда указанный на рис. 18.2 явный вид энергий и волновых функций, а также перегруппировав члены, получаем

$$\begin{aligned} \Psi = & \left\{ -C_2 \sin \varphi \exp\left(i\sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t\right) + C_3 \cos \varphi \exp\left(-i\sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t\right) \right\} |S\rangle + \\ & + \left\{ C_2 \cos \varphi \exp\left(i\sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t\right) + C_3 \sin \varphi \exp\left(-i\sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t\right) \right\} |T_0\rangle. \end{aligned} \quad (18.5)$$

Далее из начального условия $\Psi(0) = |S\rangle$ сразу получаем, что $C_2 = -\sin\varphi$, $C_3 = \cos\varphi$. Тогда (18.5) переписывается в виде

$$\begin{aligned} \Psi = & \left\{ \cos \sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t - i \cos 2\varphi \sin \sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t \right\} |S\rangle - \\ & - i \sin 2\varphi \sin \sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}}t |T_0\rangle. \end{aligned} \quad (18.6)$$

Данный результат можно интерпретировать как осцилляции между синглетным $|S\rangle$ и триплетным $|T_0\rangle$ состояниями (квантовые биения). Населенность последнего определяется формулой

$$|C_{T_0}|^2 = \frac{\Delta\omega^2}{4J^2 + \Delta\omega^2} \sin^2 \sqrt{J^2 + \frac{\Delta\omega^2}{4}} t. \quad (18.7)$$

Полученный результат оказывается очень важным в том случае, если возможна обратная рекомбинация радикалов пары (см. п. 18.1). Обычно она осуществляется в синглетное состояние. Тогда (18.7) определяет вероятность того, что рекомбинация не произойдет.

Теперь займемся выяснением факторов, от которых зависит скорость синглет-триплетной конверсии. Из (18.7) видно, что конверсия более эффективно осуществляется в отсутствие обменного взаимодействия. Так как при удалении радикалов друг от друга действительно $J = 0$, скорость конверсии определяется разностью резонансных частот $\Delta\omega$. Из (18.2) можно заключить, что

$$\Delta\omega = \Delta g \frac{\beta H}{\hbar} + \frac{1}{\hbar} [\sum a_i m_i - \sum a'_i m'_i], \quad (18.8)$$

где $\Delta g = g_1 - g_2$, т.е. $\Delta\omega$ определяется разницей в g -факторах и наличием СТВ. В соответствии с этим говорят о Δg - и СТВ-механизмах конверсии.

Из (18.8) видно, что триплет-синглетная конверсия зависит от проекций спинов ядер. Как оказывается, это и приводит к ХПЯ. Рассмотрим для примера сначала пару, в которой первый радикал имеет только одно ядро с константой взаимодействия $a < 0$. Пусть второй радикал ядер не имеет и $\Delta g < 0$. Исходное состояние синглетное. Тогда для пар с ядерной спиновой функцией $|\alpha_N\rangle$ вероятность перехода (18.7) в триплетное состояние с учетом (18.8) оказывается больше, чем для пар с ядерной спиновой функцией $|\beta_N\rangle$. Это означает, что в продукте рекомбинации будет избыток β_N -спинов (отрицательная поляризация, тип Е). В продуктах же реакции радикалов в объеме будет избыток α_N -спинов (положительная поляризация, тип А). Таким образом в продуктах реакции происходит селекция по ядерным спиновым состояниям. Рассмотренный пример объясняет появление интегральной поляризации.

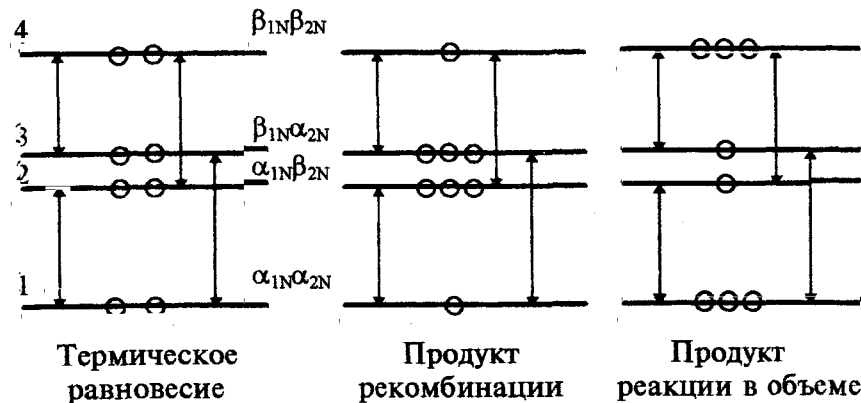


Рис. 18.5

Теперь рассмотрим пару, в которой первый радикал содержит два протона (второй по-прежнему ядер не имеет). Пусть $\Delta g = 0$, $a_1 < 0$, $a_2 < 0$ и исходным состоянием пары является синглет. В триплетное состояние согласно (18.7), (18.8) быстрее будут переходить пары с ядерными состояниями $|\alpha_1\alpha_2\rangle$ и $|\beta_1\beta_2\rangle$. Эти пары дают продукт реакции в объеме, он будет обогащен данными спиновыми состояниями. В оставшихся синглетных парах преимущественная ориентация ядерных спинов будет $|\alpha_1\beta_2\rangle$ и $|\beta_1\alpha_2\rangle$. Эти пары дают продукт рекомбинации или диспропорционирования радикалов. Чтобы понять, как при этом будут выглядеть спектры ЯМР, обратимся к схеме уровней для ядерных спинов (см. п. 4.2). Населенности состояний для разных случаев выглядят, как показано на рис. 18.5. (Больцмановское распределение по уровням при термическом равновесии не показано.) Четыре перехода приводят к появлению четырех линий в спектре, который в каждом из этих случаев будет иметь вид, как показано на рис. 18.6. Продукт рекомбинации имеет мультиплетную поляризацию ЕА, продукт реакции в объеме типа АЕ.

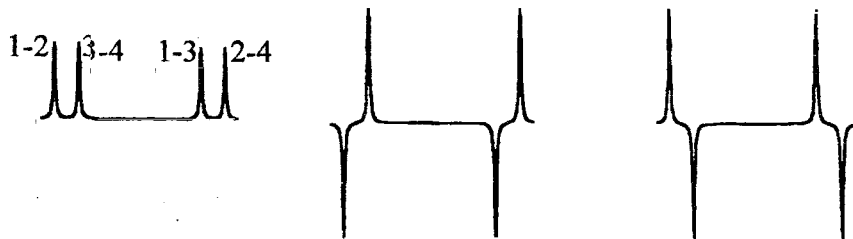


Рис. 18.6

Как мы видим, для возникновения ядерной поляризации в отличие от электронной необходима химическая реакция, которая осуществляет селекцию по ядерным спиновым состояниям.

Из (18.7) видно, что характерное время триплет-синглетной конверсии в разделенной паре порядка $(\Delta\omega)^{-1}$. Если подставить в (18.8) характерные для органических радикалов значения Δg и a , то получится время порядка $10^{-9} - 10^{-8}$ с. Характерное же время τ , которое в жидкости радикалы проводят вместе в одной "клетке", намного меньше. Оно оценивается следующим образом. Коэффициент диффузии молекул в жидкости $D \sim \lambda^2/\tau$, где λ - характерный молекулярный размер, $\lambda \sim 10^{-8}$ см, τ - время перескока молекулы в соседнее положение. Экспериментальные значения $D \sim 10^{-5}$ см²/с. Отсюда получается $\tau \sim \lambda^2/D \sim 10^{-11}$ с. Из этой оценки следует, что конверсия не успеет "наработаться" за время контакта радикалов пары. Этому препятствует и большое обменное взаимодействие при непосредственном контакте радикалов.

Поэтому очень важны так называемые *повторные контакты*. После выхода радикалов из клетки они вновь могут встретиться. Вероятность повторной встречи довольно велика. Действительно, из решения уравнения диффузии следует, что если две частицы радиуса r_1 и r_2 расходятся на расстояние R друг от друга, то вероятность их повторной встречи есть $(r_1 + r_2)/R$. Таким образом, эта вероятность уменьшается по мере расхождения двух частиц обратно пропорционально лишь линейной степени расстояния, т.е. достаточно медленно. Время же диффузионных блужданий до повторного контакта

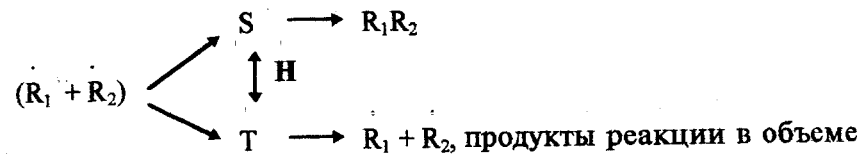
оказывается достаточным для осуществления синглет-триплетной конверсии.

Величины a_i и m_i в (18.8) зависят от изотопа. Например, для ядра дейтерия константа СТВ в 6,5 раз меньше, чем для водорода. Поэтому скорость конверсии должна зависеть от типа изотопа, это так называемый *магнитный изотопный эффект*.

18.4. Влияние магнитного поля на скорость химических реакций

Изучение возможности влияния магнитного поля на направление и скорость химических превращений является одним из интереснейших вопросов химической физики. В настоящее время известно немного конкретных механизмов такого влияния. Здесь мы рассмотрим один из них, который был предложен в результате изучения ХПЯ.

Рассмотрим реакцию, в которой происходит образование радикальных пар. Из (18.7) и (18.8) следует, что магнитное поле может влиять на скорость интеркомбинационных переходов. Как мы уже отметили, пара в синглетном состоянии дает продукт рекомбинации в клетке, в триплетном состоянии существует большая вероятность выхода в объем. Схематически это можно изобразить следующим образом:



(скобки в левой части означают, что пара находится в клетке). При больших напряженностях магнитного поля происходят $S \longleftrightarrow T_0$ переходы за счет Δg - и СТВ-механизма. В слабом поле Δg -механизм не работает. Однако здесь становятся возможными переходы $S \longleftrightarrow T_{\pm 1}$ (за счет несекулярных членов в сверхтонком взаимодействии). Это и приводит к влиянию магнитного поля на относительную эффективность двух показанных на схеме возможных каналов химической реакции.

Примером может служить реакция типа показанной на схеме

$$R_1 = C_6F_5\dot{C}F_2, \quad R_2 = \dot{C}H_2(CH_2)_3CH_3.$$

Первоначально пары образуются в синглетном состоянии. Затем возможна синглет-триплетная эволюция по СТВ-механизму (Δg здесь мало). В слабых полях возможными становятся $S \longleftrightarrow T_{\pm 1}$ переходы, в сильных полях остаются только $S \longleftrightarrow T_0$ переходы. По этим причинам в слабых полях синглетные пары быстрее превращаются в триплетные, что приводит к изменению выхода продуктов в двух возможных каналах реакции. В эксперименте наблюдалось изменение выхода на 30% при увеличении поля до 1,5 Т.

Другая интересная возможность влияния магнитного поля возникает, если на систему дополнительно наложить переменное магнитное поле на частоте резонансных переходов в радикальной паре. Из схемы уровней, показанной на рис. 18.2, следует, что тогда можно переводить систему из состояний $|2\rangle$ и $|3\rangle$ в чисто триплетные состояния $|1\rangle$ и $|4\rangle$ и наоборот. Если исходное состояние пары синглетное, таким путем можно существенно уменьшить скорость реакции рекомбинации частиц в паре. Если же исходное состояние пары триплетное, тогда, наоборот, можно увеличить скорость реакции рекомбинации. Времена жизни в таких экспериментах могут меняться на несколько порядков.

18.5. Оптическое детектирование ЭПР радикальных пар

Для радикальных пар возможным становится интересный эксперимент, в котором регистрация магнитного резонанса осуществляется косвенным образом по возникающей в ходе рекомбинации люминесценции. Пусть имеется радикальная пара, родившаяся, например, в синглетном состоянии. Эта пара может рекомбинировать обратно с образованием возбужденного синглетного состояния S^* . Возбужденное синглетное состояние переходит в основное с высвечиванием кванта света (люминесценция)



Другим возможным каналом превращения по-прежнему является переход пары в триплетное состояние (по Δg - и СТВ-механизмам) с последующим выходом обоих радикалов в объем или с образованием триплетного нелюминесцирующего продукта. Из-за этих переходов уменьшается населенность

синглетного состояния пары, а значит, и интенсивность люминесценции. Если включить переменное поле на резонансной частоте показанных на рис. 18.2 переходов, то состояния $|2\rangle$ и $|3\rangle$ будут обедняться, что должно привести к еще большему уменьшению населенности S состояния. Поэтому при включенном переменном поле результат измерения интенсивности люминесценции как функции постоянного магнитного поля должен иметь вид спектра, аналогичного обычному спектру ЭПР.

Одним из достоинств этого метода является высокая чувствительность к количеству пар в образце. Это обусловлено тем, что энергия кванта света в обычных условиях ЭПР на пять порядков превышает энергию зеемановского кванта. В принципе это позволяет регистрировать даже единичные акты рекомбинации.

В настоящее время экспериментально установлено, что в радикальной паре, родившейся в синглетном состоянии, происходит быстрое превращение в триплетное состояние. Это превращение происходит за счет взаимодействия спин-спин и спин-орбитального взаимодействия. В результате этого превращения происходит уменьшение интенсивности люминесценции. В то же время, если в радикальной паре происходит превращение в синглетное состояние, то интенсивность люминесценции увеличивается. Таким образом, измерение интенсивности люминесценции позволяет регистрировать превращения в радикальной паре. В настоящее время это используется для изучения механизмов химических реакций.

Глава 19. СВОБОДНАЯ ИНДУКЦИЯ И СПИНОВОЕ ЭХО

19.1. Угол поворота, неселективное и селективное возбуждение

В последнее время в магнитном резонансе особенно бурно развивались импульсные методы. В ЯМР-спектроскопии они уже давно вытеснили стационарные. Все 'большие позиции' импульсные методы завоевывают и в ЭПР.

В импульсных методах переменное магнитное поле H_1 включается только на некоторый промежуток времени, t_p . Импульс может подаваться один, может быть их и несколько. Напомним, что при резонансе, когда частота переменного поля ω равна ларморовой частоте прецессии во постоянном магнитном поле ω_0 , угол поворота намагниченности импульсом есть

$$\Theta = \omega_1 t_p. \quad (13.16)$$

где $\omega_1 = \gamma H_1$. Импульсы с соответствующими углами поворота Θ называются 90-градусными импульсами, 180-градусными импульсами и т.п. (или $\pi/2$ -импульсами, π -импульсами).

Обычно точного совпадения ω и ω_0 нет. Более того, спектр всегда представляет собой набор линий с резонансными частотами ω_0 , распределенными в некотором интервале Δ (так что для всех частот ω_0 выполняется $|\omega_0 - \omega| < \Delta$). Пусть амплитуда ω_1 достаточно большая, так что выполняется условие (13.15). Тогда из (13.17) легко увидеть, что формула (13.16) для угла Θ остается приблизительно верной. Поэтому если выполняется условие $\omega_1 \gg \Delta$, весь спектр возбуждается импульсом целиком. Так как в импульсных методах обычно применяются импульсы с углами поворота не превышающими π , данное условие в силу (13.16) означает также ограничение на длительность импульса t_p . А именно, для полного возбуждения спектра необходимо применять достаточно короткие импульсы $t_p \ll \pi/\Delta$. Если спектр возбуждается целиком, говорят о *неселективном* возбуждении. Соответствующий импульс называется *неселективным* или *жестким*.

В случае, если амплитуда импульса мала, $\omega_1 < \Delta$ (а его длительность соответственно велика, чтобы угол поворота не был мал), спектр возбуждается лишь частично, вблизи несущей частоты ω . Для оценки ширины возбуждаемой области частот можно считать, что она порядка амплитуды импульса ω_1 . Таким образом можно возбуждать только отдельные переходы. Такое возбуждение называется *селективным*. Соответствующие импульсы называются селективными или *мягкими*.

Обычно импульсы имеют прямоугольную форму, т.е. их амплитуда ω_1 от времени не зависит. Из (13.17) следует, что спектр возбуждения таких импульсов имеет медленно спадающие крылья. Поэтому для повышения селективности иногда используются импульсы специальной формы, например, гауссовой. Фурье-образ такого импульса также имеет гауссовый частотный спектр, т.е. он резко спадает на крыльях.

Отметим, что в ЭПР получение неселективных импульсов для возбуждения спектров с шириной, большей 10 Гс (весьма распространенная ситуация) в обычном 3-см диапазоне длин волн встречается с серьезными техническими трудностями. Это является одним из препятствий для столь же широкого, как в ЯМР, распространения здесь импульсных методов.

19.2. Спад свободной индукции

Пусть вдоль оси \tilde{X} в вращающейся системы координат приложен 90-градусный импульс (рис. 19.1). Этот импульс

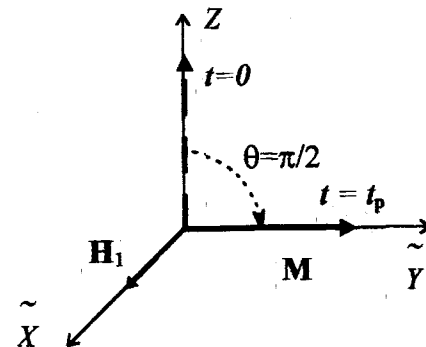


Рис. 19.1

поворачивает намагниченность вокруг оси \tilde{X} на 90° . В результате вектор \mathbf{M} оказывается направлен вдоль оси \tilde{Y} . Относительно лабораторной системы координат \mathbf{M} прецессирует с частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. При этом в приемнике (катушке или резонаторе) наводится сигнал, который называют *сигналом свободной индукции*.

Со временем этот сигнал спадает из-за поперечной релаксации. На рис. 19.2 схематически показан возбуждающий импульс и сигнал свободной индукции во вращающейся системе координат.

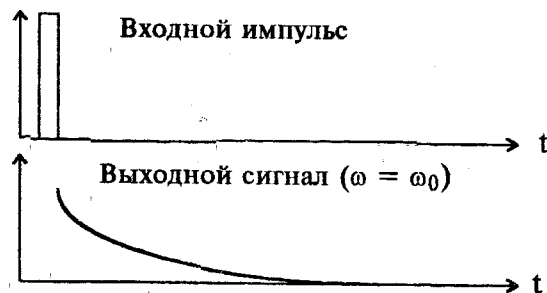


Рис. 19.2

На рис. 19.2 показан случай точного резонанса, когда $\omega = \omega_0$. Спад этого сигнала принято сокращенно называть ССИ (спад свободной индукции). В английском языке используется сокращение FID (free induction decay).

Если точного совпадения ω и ω_0 нет, вектор поперечной намагниченности вращается во вращающейся системе координат с частотой $\omega_0 - \omega$ (если пренебречь спектральной диффузией). Это приводит к осцилляции сигнала с этой же частотой.

Удобно ввести комплексные поперечные намагниченности в лабораторной и вращающейся системах координат

$$\begin{aligned} M_{\perp}(t) &= M_x(t) + iM_y(t), \\ \tilde{M}_{\perp}(t) &= \tilde{M}_x(t) + i\tilde{M}_y(t). \end{aligned} \quad (19.1)$$

Закон изменения этих намагниченностей со временем следует из (13.76). Легко видеть, что после 90-градусного импульса $\tilde{M}_{\perp} = iM_0 \exp\{i(\omega_0 - \omega)t\}$. Если резонансная частота распределена с плотностью $g(\omega_0)$ (таким образом $g(\omega_0)$ описывает спектр резонансного поглощения) и если учесть также процесс поперечной релаксации, то изменение со временем $\tilde{M}_{\perp}(t)$ после 90-градусного импульса определяется как

$$\tilde{M}_{\perp}(t) = iM_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \int d\omega_0 g(\omega_0) \exp\{i(\omega_0 - \omega)t\}. \quad (19.2)$$

Эта формула определяет ССИ со временем (скорость спада иногда называют $1/T_2^*$ (см. (15.49))). В подавляющем большинстве практически интересных случаев однородная ширина линии $1/T_2$ много меньше чем $1/T_2^*$. Другими словами, основной вклад в спад вносит определяемая интегралом в (19.2) расфазировка прецессий разных спинов.

Регистрация сигнала свободной индукции - основной способ определения величины намагниченности в импульсной ЯМР-спектроскопии. Очень важно то, что с помощью ССИ можно получать спектральную информацию. Действительно, из выражения (19.2) видно, что вид спектра $g(\omega_0)$ можно получить с помощью фурье-преобразования сигнала по времени. С более общих позиций связь между спектром и ССИ мы рассмотрим в гл. 21.

В импульсном ЭПР твердого тела скорость $1/T_2^*$ настолько велика, что ССИ наблюдать становится невозможно из-за технических ограничений, препятствующих наблюдению сигнала сразу после действия импульса (так называемый *звон резонатора*). Промежуток времени, в течение которого сигнал наблюдать нельзя, называется *мертвым временем*.

Из ССИ можно определять время T_2^* . Но обычно интересен только однородный вклад в $1/T_2^*$, т.е. $1/T_2$ (см. (15.49)). В этом случае необходим специальный эксперимент, который называется *спиновым эхом*. Сигнал спинового эха пропорционален намагниченности и, также как и ССИ, несет в себе спектральную информацию. В импульсном ЭПР твердого тела спиновое эхо является основным исследуемым сигналом.

19.3. Спиповое эхо

В том случае, когда неоднородная ширина линии поглощения много больше однородной, $1/T_2^* \gg 1/T_2$, можно добиться восстановления расфазированной за счет распределения резонансных частот намагниченности. Рассмотрим импульсную последовательность $90^\circ - \tau - 180^\circ$ (нижние индексы означают, что переменное магнитное поле приложенных импульсов направлено вдоль оси \tilde{X} вращающейся системы координат) (см. рис. 19.3).

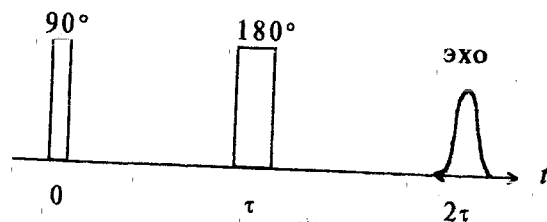


Рис. 19.3

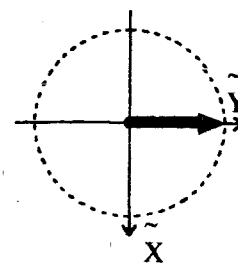
Разделим всю спиновую систему на изохроматы, имеющие одинаковую резонансную частоту ω_0 . Будем рассматривать поведение намагниченностей во вращающейся системе координат (еще раз напомним, что частота ее вращения ω совпадает с частотой переменного поля, т.е. с несущей частотой импульсов). Обозначим $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$. Временная эволюция поперечной намагниченности выглядит, как показано на рис. 19.4.

На рис. 19.4 указаны фазы, которые приобретает к моменту времени t после действия первого импульса неких четыре выделенных изохроматов. Флуктуациями частоты прецессии за счет спектральной диффузии здесь пренебрегают. Наблюдаемая между первым и вторым импульсами расфазировка поперечной намагниченности соответствует спаду свободной индукции. В момент времени $t = 2\tau$ фазы всех изохроматов оказываются одинаковыми. Возникает

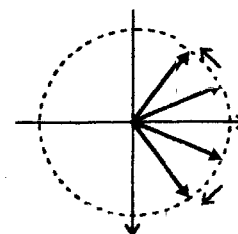
макроскопическая намагниченность вдоль оси $-\tilde{Y}$, которая индуцирует сигнал. Этот сигнал называется спиновым эхом. На рис. 19.3 сигнал показан положительным, но надо иметь в виду, что его фаза сдвинута на 180° по отношению к фазе несущих колебаний импульсов.

После 1-го имп-са

Между 1-м и 2-м имп-ми



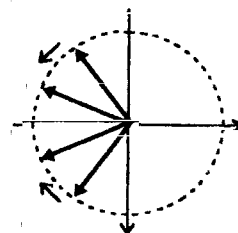
$$\varphi = 0$$



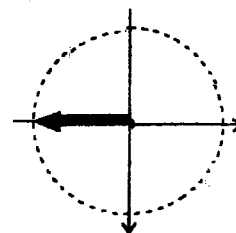
$$\varphi = \Delta\omega t$$

После 2-го имп-са

При $t = 2\tau$



$$\varphi = \pi - \Delta\omega\tau + \Delta\omega(t - \tau)$$



$$\varphi = \pi$$

Рис. 19.4

Спектральная диффузия приводит к тому, что амплитуда намагниченности для каждого из изохроматов будет необратимо уменьшаться. В условиях применимости блоховской модели эта амплитуда пропорциональна $\exp(-2\tau/T_2)$. Тогда и величина сигнала спинового эха при увеличении τ спадает

пропорционально $\exp(-2\tau/T_2)$. Это дает возможность прямого измерения времени T_2 .

Подчеркнем еще раз, что статические неоднородности резонансных частот приводят к *обратимой* расфазировке намагниченности, в то время как случайные временные флуктуации этих частот дают *необратимую* расфазировку.

Форма сигнала эха во временной области определяется усреднением по всем изохромам:

$$f(t) = -\cos(\Delta\omega(t - 2\tau)) = \\ = -\exp(-2\tau/T_2) \int d\omega_0 g(\omega_0) \cos\{(\omega_0 - \omega)(t - 2\tau)\}. \quad (19.3)$$

Данное выражение имеет такой же вид, что и формула (19.2) для ССИ, за исключением временного сдвига на 2τ . Это является отражением того, что эхо тоже есть сигнал свободной индукции. Точнее, это два симметрично расположенных ССИ ("спиной к спине").

Рассмотренный способ формирования эха путем воздействия двух импульсов является простейшим из возможных, такое эхо называют первичным или по имени первооткрывателя хановским (Е. Nahn, 1950). Ниже будут рассмотрены и другие способы формирования сигнала эха.

19.4. Метод Карра - Парселла

В обычной постановке эксперимента по измерению скорости спада сигнала эха в зависимости от τ необходимо прикладывать к спиновой системе серию импульсных последовательностей с разными τ . Последовательности разделены временами, превышающими T_1 , с тем чтобы система успевала отрелаксировать. В итоге суммарное время эксперимента может оказаться большим, что не всегда удобно.

Оказывается, что можно измерить спад сигнала с помощью одной многоимпульсной последовательности. Эта последовательность называется последовательностью Карра - Парселла. В условных обозначениях она записывается $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x - 2\tau - 180^\circ_x - 2\tau - \dots$.

Эволюцию поперечной намагниченности в данном эксперименте будем рассматривать точно так же, как и в предыдущем случае первичного эха. Через время τ после второго импульса здесь также возникает сигнал эха (отрицательной полярности). Можно видеть, что перед третьим импульсом фаза выбранного изохромата приобретает значение $\pi + \Delta\omega\tau$. После импульса в некоторый момент времени t эта фаза равна $-\Delta\omega\tau + \Delta\omega(t - 3\tau)$. Отсюда следует, что при $t = 4\tau$ возникает эхо (причем положительное). Для следующих импульсов картина повторяется, сигналы эха появляются в моменты времени 6τ , 8τ и т.д. Полярности сигналов при этом чередуются. Амплитуда эха с течением времени уменьшается пропорционально $\exp(-t/T_2)$.

На практике, однако, используется несколько иная последовательность. Дело в том, что амплитуду импульсов нельзя установить достаточно точно, что приводит к погрешности для угла поворота. В данном методе эта погрешность накапливается от импульса к импульсу. От этого недостатка свободна последовательность $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_y - 2\tau - 180^\circ_y - 2\tau - \dots$ (последовательность Мейбум - Гилл). Здесь фазы 180° -градусных импульсов сдвинуты на 90° по сравнению с первым импульсом. В этом методе погрешность установки угла не накапливается. В справедливости сделанного утверждения читатель может убедиться самостоятельно.

19.5. Расчет движения намагниченности для произвольных импульсов

Воздействие импульсов и эволюцию намагниченности между ними в сложных случаях, когда импульсов больше двух, углы поворота и оси вращения произвольные, удобно рассматривать с использованием матриц. Сразу, однако, заметим, что для многоуровневых систем (т.е. когда спин больше $1/2$ или когда имеется нескольких связанных спинов $1/2$) понятие вектора намагниченности ввести удастся не всегда и здесь в общем случае необходимо использовать формализм матрицы плотности - см. гл. 20.

Пусть, например, на спиновую систему подается импульс, направленный вдоль оси \hat{X} вращающейся системы координат и поворачивающий намагниченность относительно этой

оси в направлении оси \tilde{Y} на угол Θ . После действия этого импульса компоненты намагниченности $\tilde{M}_x, \tilde{M}_y, \tilde{M}_z$ переходят соответственно в $\tilde{M}_x, \cos \theta \tilde{M}_y + \sin \theta \tilde{M}_z, -\sin \theta \tilde{M}_y + \cos \theta \tilde{M}_z$. Тогда действие этого импульса можно описать с помощью матрицы $\hat{P}_x(\Theta)$:

$$\tilde{\mathbf{M}}|_{\text{после имп.}} = \hat{P}_x(\theta) \tilde{\mathbf{M}}|_{\text{до имп.}}, \quad (19.4)$$

$$\hat{P}_x(\Theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \Theta & \sin \Theta \\ 0 & -\sin \Theta & \cos \Theta \end{bmatrix}.$$

В отсутствие импульсов эволюция изохромата намагниченности с резонансной частотой ω_0 со временем t определяется ларморовой прецессией и поперечной релаксацией. Ее можно также описать с помощью матриц:

$$\tilde{\mathbf{M}}|_{t=t} = \hat{\mathbf{E}}(\Delta\omega_0 t) \tilde{\mathbf{M}}|_{t=0}, \quad (19.5)$$

$$\hat{\mathbf{E}}(\Delta\omega_0 t) = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \begin{bmatrix} \cos \Delta\omega_0 t & \sin \Delta\omega_0 t & 0 \\ -\sin \Delta\omega_0 t & \cos \Delta\omega_0 t & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Для любой импульсной последовательности результирующая намагниченность будет определяться перемножением соответствующих матриц. Например, после воздействия двух импульсов, разделенных интервалом τ , имеем

$$\begin{bmatrix} \tilde{M}_x(t) \\ \tilde{M}_y(t) \\ \tilde{M}_z(t) \end{bmatrix} = \hat{\mathbf{E}}\{\Delta\omega_0(t-\tau)\} \hat{P}_x(\Theta_2) \hat{\mathbf{E}}(\Delta\omega_0 \tau) \hat{P}_x(\Theta_1) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{bmatrix}, \quad (19.6)$$

где Θ_1 и Θ_2 - углы поворота для 1-го и 2-го импульсов соответственно, а $t > \tau$. Если $\Theta_1 = \pi/2$, $\Theta_2 = \pi$, получаем рассмотренную в п. 19.3 последовательность, формирующую сигнал первичного эха. В общем случае произвольных углов Θ_1 и Θ_2 из (19.6) нетрудно убедиться, что амплитуда сигнала эха равна

$$\tilde{M}_y = -M_0 \sin \Theta_1 \sin^2 \frac{\Theta_2}{2} \quad (19.7)$$

(без учета процессов релаксации). Отметим, что эхо появляется при любых углах поворота, не кратных π для первого импульса и 2π для второго.

19.6. Стимулированное эхо

Рассмотрим действие на спиновую систему трехимпульсной последовательности $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_x - T - 90^\circ_x$. При $t > t + T$ намагниченность определяется перемножением матриц:

$$\begin{bmatrix} \tilde{M}_x(t) \\ \tilde{M}_y(t) \\ \tilde{M}_z(t) \end{bmatrix} = \hat{\mathbf{E}}\{\Delta\omega_0(t-\tau-T)\} \hat{P}_x(\pi/2) \hat{\mathbf{E}}(\Delta\omega_0 T) \hat{P}_x(\pi/2) \hat{\mathbf{E}}(\Delta\omega_0 \tau) \hat{P}_x(\pi/2) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{bmatrix}. \quad (19.8)$$

Произведя все перемножения, получим (пренебрегая релаксацией)

$$\tilde{M}_y(t) = \frac{M_0}{4} \{ \cos \Delta\omega_0 t - \cos \Delta\omega_0(t-2\tau) - \cos \Delta\omega_0(t-2\tau-2T) + \cos \Delta\omega_0(t-2T) - 2 \cos \Delta\omega_0(t-2\tau-T) - 2 \cos \Delta\omega_0(t-T) \}. \quad (19.9)$$

Для $\tilde{M}_x(t)$ получается такое же выражение, если все косинусы заменить на синусы.

Из (19.9) видно, что есть четыре момента времени, когда аргументы тригонометрических функций обращаются в нуль для всех $\Delta\omega_0$. В эти моменты среднее по всем спином в образце значение \tilde{M}_y будет отлично от нуля (среднее значение $\tilde{M}_x(t)$ при этом равно нулю). Это означает возникновение сигналов эха. Разные сигналы имеют следующее происхождение:

- 1) $t = 2\tau$ - эхо от первого и второго импульсов
- 2) $t = 2\tau + 2T$ - эхо от первого и третьего импульсов
- 3) $t = 2T$ - эхо от первого эха и третьего импульса (аналогично как в последовательности Карра-Парселла)
- 4) $t = 2\tau + T$ - так называемое стимулированное эхо, обусловленное действием всех трех импульсов.

Причину возникновения стимулированного эха можно понять, если представить, что в импульсной последовательности, формирующей сигнал первичного эха, второй, 180-градусный импульс, разорван на два 90-градусных импульса с интервалом T между ними. После первой половины разорванного импульса для разных изохроматов вдоль оси Z "консервируются" проекции намагниченности, которые существовали до этого импульса вдоль оси \tilde{Y} . После второй половины импульса они принимают участие в формировании сигнала эха, которое и есть стимулированное эхо. Данные проекции намагниченности могут уменьшаться, однако, за счет продольной релаксации. Из этого можно сделать вывод, что интенсивность сигнала стимулированного эха пропорциональна $\exp(-2\tau/T_2 - T/T_1)$.

Стимулированное эхо можно использовать для измерения T_1 . Более удобным для этого является, однако, метод, речь о котором пойдет в п. 19.7. Стимулированное эхо используется в ряде приложений - в методе модуляции электронного спинового эха (см. п. 20.4) и др.

19.7. Метод насыщения (инверсии) - восстановления

В этом методе спиновый переход насыщается 90-градусным импульсом. Затем производится наблюдение за

восстановлением продольной намагниченности. Скорость восстановления определяется временем T_1 , поэтому этот метод можно использовать для его измерения. Вообще говоря, импульс может быть не обязательно 90-градусным. Из решения уравнений Блоха (13.5) следует, что изменение продольной намагниченности $M_z(t)$ после произведенного возмущения (т.е. когда $M_z(0) \neq M_0$) определяется уравнением

$$M_z(t) = M_0 - (M_0 - M_z(0))\exp(-t/T_1). \quad (13.6)$$

Максимальный эффект изменения $M_z(t)$ достигается при $M_z(0) = -M_0$, т.е. при инверсии населенностей. Обычно это и используется на практике, поэтому данный метод называется также методом инверсии-восстановления.

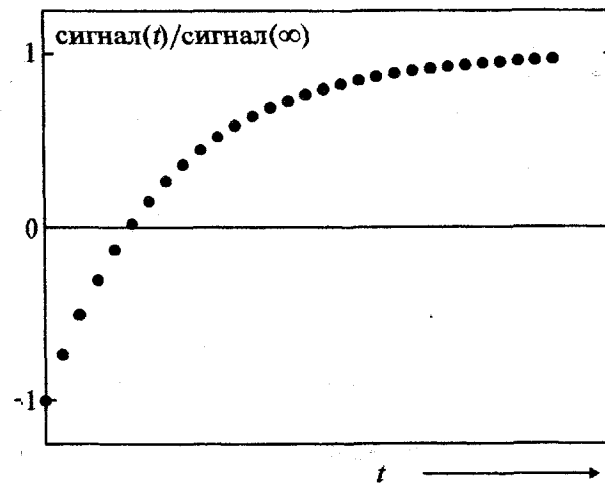


Рис. 19.5

Наблюдение сигнала в ЯМР и в ЭПР проводится по-разному. В ЯМР измеряется сигнал свободной индукции, для этого через некоторое время t подается еще один, 90-градусный, импульс для формирования этого сигнала. Общая импульсная последовательность выглядит как 180° - t - 90°-измерение. В ЭПР

измеряется сигнал эха (см. п. 19.2), для этого подаются еще два импульса. В итоге получается последовательность $180^\circ - t - 90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{измерение}$. Эксперимент проводят много раз при разных t . Из кинетики восстановления сигнала находят T_1 (см. рис. 19.5.)

19.8. Перенос насыщения

Импульсные методы оказываются весьма эффективны при изучении процессов химического обмена. Эксперимент обычно выглядит следующим образом. Одна из обменивающихся линий подвергается селективному возбуждению (насыщению, инверсии). За счет обмена затем это возбуждение распространяется на другие линии спектра.

Рассмотрим это на простом примере обмена между двумя положениями. Теоретическое описание возможно здесь на основе модифицированных уравнений Блоха (14.3). Нас интересует изменение продольной намагниченности (поперечные компоненты отсутствуют либо из-за того, что возбуждающий импульс является 180° -градусным, либо из-за того, что ССИ быстро затухает). В промежутке между импульсами амплитуда переменного поля равна нулю, поэтому уравнения (14.3) легко решаются. Будем считать для простоты, что времена жизни в обоих состояниях одинаковы, т.е. что $\tau_A = \tau_B = \tau_0$ (при этом $M_0^A = M_0^B = M_0/2$), и что также $T_{1A} = T_{1B} = T_1$. Тогда решение записывается в виде

$$\begin{aligned} M_z^A(t) &= \frac{1}{2} M_0 + \frac{1}{2} [(M_z^A(0) + M_z^B(0) - M_0) + (M_z^A(0) - M_z^B(0)) \exp(-t/\tau_0)] \exp(-t/T_1), \\ M_z^B(t) &= \frac{1}{2} M_0 + \frac{1}{2} [(M_z^A(0) + M_z^B(0) - M_0) - (M_z^A(0) - M_z^B(0)) \exp(-t/\tau_0)] \exp(-t/T_1). \end{aligned} \quad (19.10)$$

Пусть начальные условия имеют вид: $M_z^A(0) = -M_0/2$, $M_z^B(0) = M_0/2$, (селективная инверсия линии, соответствующей положению А). На рис. 19.6 показано изменение спектра в зависимости от времени. На этом рисунке время указано в безразмерных единицах в виде отношения t/τ_0 .

При этом также принято, что $T_1/\tau_0 = 5$. Прерывистой линией показан исходный невозмущенный спектр.

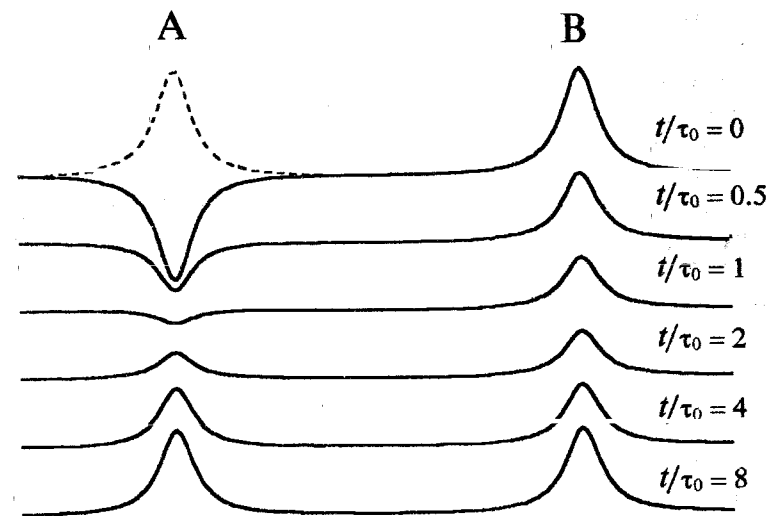


Рис. 19.6

Так же как и в предыдущем методе насыщения-восстановления, в ЯМР измеряется сигнал свободной индукции, для чего через некоторое время t подается еще один, 90° -градусный, импульс (неселективный). В ЭПР измеряется сигнал эха, для этого подаются еще два импульса. В связи с техническими трудностями получения в ЭПР неселективных импульсов здесь можно использовать импульсное изменение в момент измерения магнитного поля. Поведение линии А исследуется, если поле не меняется. Если же оно скачком переходит к резонансному значению для В, тогда исследуется поведение линии В. Эксперимент проводят много раз при разных t . Сравнение теории (19.10) с экспериментом (рис. 19.6) позволяет определить время обмена τ_0 .

Хотя в данном методе часто производится не насыщение линии, а ее инверсия, термин "перенос насыщения" обычно употребляется для всего этого класса экспериментов.

Импульсные методы существенно расширяют возможности магнитного резонанса в изучении эффектов обмена, о которых шла речь в гл. 14. Во-первых, с их помощью в сложном спектре можно легко определить группы линий, обменивающихся между собой. Во-вторых, в том случае, когда время релаксации T_1 больше времени T_2^* (обычная ситуация в твердом теле), импульсный метод позволяет исследовать более медленные движения, чем стационарный метод изучения формы линий. Действительно, из (14.13) можно заключить, что эффекты обмена являются наблюдаемыми, если дополнительное уширение за счет обмена, $1/\tau_{AB}$, больше исходной ширины линии, $1/T_{2AB}$, (точнее, правильнее говорить о полной ширине линии, определяемой не $1/T_2$, а $1/T_2^*$). Из (19.10) следует, что для импульсных методов эффекты обмена наблюдаемы, если выполняется условие $\tau_{AB} < T_1$. В твердом теле и в вязких жидкостях время T_1 может на несколько порядков превышать время T_2^* , откуда и следует сделанное утверждение (иногда исследуемый таким образом обмен называется *сверхмедленным*).

В настоящее время в ЯМР эксперименты по изучению эффектов обмена чаще всего проводятся с использованием методов двумерной фурье-спектроскопии (см. п. 21.6).

Глава 20. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.

20.1. Формализм матрицы плотности

Если число уровней спиновой системы превышает два, тогда описание ее временной эволюции с помощью векторов намагниченности в общем случае невозможно. (Это удастся сделать только для некоторых частных случаев.) Общий формализм, который здесь необходимо использовать - это формализм матрицы плотности (см. п. 15.3.)

Будем рассматривать спиновую систему в магнитном поле с не зависящим от времени гамильтонианом \hat{H}_0 . Для системы, находящейся в термодинамическом равновесии со своим окружением, матрица плотности имеет вид

$$\rho_0 = \frac{1}{\text{Sp} \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right)} \exp\left(-\frac{\hat{H}_0}{kT}\right) \cong \frac{1}{\text{Sp} \hat{1}} \left(\hat{1} - \frac{\hat{H}_0}{kT}\right), \quad (20.1)$$

где оператор $\hat{1}$ означает единичную матрицу. Определение экспоненциального оператора дано в (15.29). В (20.1) используется высокотемпературное приближение.

В качестве примера приведем равновесную матрицу плотности для двух протонов в постоянном магнитном поле, связанных слабым взаимодействием (система AX). Гамильтониан этой системы в единицах частоты для поля, направленного вдоль оси Z есть (ср. (4.5))

$$\hat{H}_0 = -\nu_A I_{zA} - \nu_B I_{zB} + J I_{zA} I_{zB}, \quad (20.2)$$

где ν_A и ν_B - резонансные частоты спинов в магнитном поле. Данная система имеет четыре собственных состояния

$$|1\rangle = |\alpha_A \alpha_B\rangle, \quad |2\rangle = |\alpha_A \beta_B\rangle, \quad |3\rangle = |\beta_A \alpha_B\rangle, \quad |4\rangle = |\beta_A \beta_B\rangle. \quad (20.3)$$

Обозначим $p = \frac{\hbar(\nu_A + \nu_B)}{2kT}$. Тогда (20.1) в этом базисе состояний записывается в виде

$$\hat{\rho}_0 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1+p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1-p \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \hat{1} + \frac{1}{4} p \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (20.4)$$

Эволюция матрицы плотности со временем определяется уравнением (15.27). Измеряемые компоненты намагниченности определяются из (15.26).

Будем рассматривать воздействие на спиновую систему переменного магнитного поля. Так же как и при классическом описании, удобно перейти во вращающуюся систему координат. Для того чтобы определить, как при таком переходе меняются гамильтониан и матрица плотности, рассмотрим вначале вспомогательную задачу. Пусть имеется гамильтониан \hat{U} , который состоит из двух частей

$$\hat{U} = \hat{U}_0 + \hat{U}_1, \quad (20.5)$$

причем \hat{U}_0 от времени не зависит. Рассмотрим преобразование матрицы плотности

$$\tilde{\rho} = \exp(iU_0 t / \hbar) \hat{\rho} \exp(-iU_0 t / \hbar) \quad (20.6)$$

с обратным преобразованием

$$\hat{\rho} = \exp(-i\hat{U}_0 t / \hbar) \tilde{\rho} \exp(i\hat{U}_0 t / \hbar). \quad (20.7)$$

Прямой подстановкой (20.7) в уравнение движения (15.27) убеждаемся, что матрица $\tilde{\rho}$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -\frac{i}{\hbar} (\tilde{U}_1 \tilde{\rho} - \tilde{\rho} \tilde{U}_1), \quad (20.8)$$

где

$$\tilde{U}_1 = \exp(i\hat{U}_0 t / \hbar) \hat{U}_1 \exp(-i\hat{U}_0 t / \hbar). \quad (20.9)$$

Такое преобразование матрицы плотности называется переходом к представлению взаимодействия.

Теперь рассмотрим спин в направленном вдоль оси Z постоянном магнитном поле с резонансной частотой $\omega_0 = \gamma H_0$. Пусть на спин воздействуют также перпендикулярным к оси Z переменным полем амплитуды H_1 , которое поляризовано по кругу. Пусть при $t = 0$ это поле для определенности направлено вдоль оси X лабораторной системы координат. Из (13.7а) следует, что в любой другой момент времени вектор переменного поля в лабораторной системе координат есть $(H_1 \cos \omega t, -H_1 \sin \omega t, 0)$. Спин-гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\hbar \omega_0 I_z - \hbar \gamma H_1 (\cos \omega t I_x - \sin \omega t I_y), \quad (20.10)$$

К правой части этого гамильтониана добавим и отнимем $\hbar \omega I_z$ и разобьем его на две части согласно (20.5). Обозначив

$$\begin{aligned} \hat{U}_0 &= -\hbar \omega I_z, \\ \hat{U}_1 &= -\hbar(\omega_0 - \omega) I_z - \hbar \omega_1 (\cos \omega t I_x - \sin \omega t I_y), \end{aligned} \quad (20.11)$$

воспользуемся изложенным выше подходом. Тогда временная эволюция матрицы плотности в представлении взаимодействия (ср. (20.6))

$$\tilde{\rho} = \exp(-i\omega I_z t) \hat{\rho} \exp(i\omega I_z t) \quad (20.12)$$

согласно (20.9) определяется гамильтонианом

$$\tilde{H} = -\hbar(\omega_0 - \omega) I_z - \hbar \omega_1 \frac{1}{2} (\exp(i\omega t) \tilde{I}_+ + \exp(-i\omega t) \tilde{I}_-), \quad (20.13)$$

где $\tilde{I}_{\pm} = \exp(-i\omega I_{zA}t) I_{\pm} \exp(i\omega I_{zA}t)$. С использованием соотношений коммутации (1.12) получаем, что $\tilde{I}_{\pm} = e^{\mp i\omega t} I_{\pm}$. (Отсюда видно, что рассматриваемое преобразование означает переход во вращающуюся систему координат.) Тогда гамильтониан (20.13) приобретает очень простой вид

$$\tilde{H} = -\hbar(\omega_0 - \omega)I_z - \hbar\omega_1 I_x. \quad (20.14)$$

Отметим, что этот гамильтониан можно интерпретировать как гамильтониан в эффективном магнитном поле (13.14). Формулы (20.12) и (20.14) решают таким образом поставленную задачу о переходе во вращающуюся систему координат.

Будем считать, что переменное магнитное поле действует в течение времени t_p и амплитуда его достаточно велика, $\gamma H_1 = \omega_1 \gg |\omega_0 - \omega|$. Тогда в гамильтониане (20.14) можно пренебречь первым членом и изменение матрицы плотности в результате его воздействия описывается согласно (15.28) как

$$\tilde{\rho}(t_p) = \hat{R}_x(\omega_1 t_p) \tilde{\rho}(0) \hat{R}_x^{-1}(\omega_1 t_p), \quad (20.15)$$

где

$$\hat{R}_x(\omega_1 t_p) = \exp(-i\omega_1 t_p \tilde{I}_x). \quad (20.16)$$

Оператор (20.16) называется *оператором поворота*. Для спина 1/2 нетрудно убедиться, что

$$\hat{R}_x(\Theta) = \cos \frac{\Theta}{2} + 2i \sin \frac{\Theta}{2} I_x. \quad (20.17)$$

Известные выражения для матриц операторов поперечных проекций спина 1/2 в базисе состояний $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ имеют вид

$$I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y = \frac{1}{2} i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (20.18)$$

Для двух протонов нетрудно получить, что в базисе (20.3)

$$I_x^A + I_x^B = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad I_y^A + I_y^B = \frac{1}{2} i \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (20.19)$$

С учетом (20.18) для спина 1/2 (20.17) можно представить в виде

$$\hat{R}_x(\Theta) = \begin{pmatrix} \cos \frac{\Theta}{2} & i \sin \frac{\Theta}{2} \\ i \sin \frac{\Theta}{2} & \cos \frac{\Theta}{2} \end{pmatrix}. \quad (20.20)$$

Для двух протонов в (20.16) вместо I_x необходимо подставить $I_x^A + I_x^B$. Отсюда с учетом (20.17) следует, что

$$R_x(\Theta) = (\cos \frac{\Theta}{2} + 2i \sin \frac{\Theta}{2} I_x^A)(\cos \frac{\Theta}{2} + 2i \sin \frac{\Theta}{2} I_x^B). \quad (20.21)$$

Тогда в том же базисе (20.3) получаем

$$\hat{R}_x(\Theta) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \Theta & i \sin \Theta & i \sin \Theta & -1 + \cos \Theta \\ i \sin \Theta & 1 + \cos \Theta & -1 + \cos \Theta & i \sin \Theta \\ i \sin \Theta & -1 + \cos \Theta & 1 + \cos \Theta & i \sin \Theta \\ -1 + \cos \Theta & i \sin \Theta & i \sin \Theta & 1 + \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (20.22)$$

Для оператора вращения вокруг оси Y можно таким же путем получить

$$\hat{R}_y(\Theta) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \cos \Theta & -\sin \Theta & -\sin \Theta & 1 - \cos \Theta \\ \sin \Theta & 1 + \cos \Theta & -1 + \cos \Theta & -\sin \Theta \\ \sin \Theta & -1 + \cos \Theta & 1 + \cos \Theta & -\sin \Theta \\ 1 - \cos \Theta & \sin \Theta & \sin \Theta & 1 + \cos \Theta \end{pmatrix}. \quad (20.23)$$

В отсутствие импульсов движение матрицы плотности определяется оператором $\exp(-i\hat{H}_0 t/\hbar)$. Этот оператор называется *пропагатором*. Для двух слабосвязанных протонов

$$\hat{H}_0 = -h\nu_A I_{zA} - h\nu_X I_{zB} + \hbar\omega(I_{zA} + I_{zB}) + \hbar J I_{zA} I_{zB} \quad (20.24)$$

и пропагатор в том же базисе имеет диагональный вид

$$\exp(-i\hat{H}t/\hbar) = \begin{pmatrix} e^{-i\pi(-\nu_A - \nu_B - \frac{\omega}{2} + \frac{J}{2})t} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\pi(-\nu_A + \nu_B - \frac{J}{2})t} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\pi(\nu_A - \nu_B - \frac{J}{2})t} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\pi(\nu_A + \nu_B - \frac{\omega}{2} + \frac{J}{2})t} \end{pmatrix} \quad (20.25)$$

Приведем теперь общую формулу для расчета матрицы плотности после воздействия двух импульсов. Для последовательности $\Theta_1 - \tau - \Theta_2$ в некоторый момент времени $t > \tau$ (в дальнейшем значок “ \sim ” над операторами мы будем опускать)

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}_0(t-\tau)/\hbar)R(\Theta_2)\exp(-i\hat{H}_0\tau/\hbar)R(\Theta_1)\hat{\rho}(0)R^{-1}(\Theta_1)\exp(i\hat{H}_0\tau/\hbar)R^{-1}(\Theta_2)\exp(i\hat{H}_0(t-\tau)/\hbar). \quad (20.26)$$

Расчет для спина 1/2 с учетом также (15.30) должен приводить к появлению сигнала эха при $t = 2\tau$, в полном согласии с изложенной в гл. 19 классической картиной его возникновения.

Формализм матрицы плотности позволяет с общих позиций рассчитать измеряемый сигнал намагниченности для любой многоуровневой системы. Следует, однако, иметь в виду, что этот формализм лишен физической наглядности. Поэтому там где это возможно, мы будем использовать представления о классическом движении векторов намагниченности.

20.2. Спиновое эхо в системе двух слабосвязанных протонов

Рассмотрим воздействие импульсной последовательности $90^\circ_x - \tau - 180^\circ_x$ в ЯМР для гомоядерной системы двух слабосвязанных протонов (система AX). Расчет среднего значения оператора спина в момент времени t необходимо проводить по общей формуле (20.26). (В исходной матрице плотности (20.4) можно опустить единичную матрицу, так как она во всех преобразованиях переходит сама в себя и не влияет на конечный результат.) Легко видеть, что после первого импульса матрица плотности переходит в

$$i\frac{p}{8} \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{p}{4}(I_y^A + I_y^B). \quad (20.27)$$

(Видно, что 90-градусный импульс приводит к появлению намагниченности вдоль оси \tilde{Y} .) Происходящая затем в течение времени τ эволюция под воздействием гамильтониана (20.24) переводит ее в матрицу (частоту ω для краткости положим равной нулю)

$$i\frac{p}{8} \begin{pmatrix} 0 & -e^{2\pi i(-\nu_B + J/2)\tau} & -e^{2\pi i(-\nu_A + J/2)\tau} & 0 \\ e^{2\pi i(\nu_B - J/2)\tau} & 0 & 0 & -e^{2\pi i(-\nu_A - J/2)\tau} \\ e^{2\pi i(\nu_A - J/2)\tau} & 0 & 0 & -e^{2\pi i(-\nu_B - J/2)\tau} \\ 0 & e^{2\pi i(\nu_A + J/2)\tau} & e^{2\pi i(\nu_B + J/2)\tau} & 0 \end{pmatrix}. \quad (20.28)$$

После 180-градусного импульса и последующей опять эволюции получаем искомую матрицу плотности в момент времени $t > \tau$ в виде

$$i \frac{p}{8} \begin{pmatrix} 0 & e^{2\pi i[-\nu_B(t-\tau) + \frac{J}{2}(t+\tau)]} & e^{2\pi i[-\nu_A(t-\tau) + \frac{J}{2}(t+\tau)]} & 0 \\ -e^{2\pi i[\nu_B(t-\tau) - \frac{J}{2}(t+\tau)]} & 0 & 0 & e^{2\pi i[-\nu_A(t-\tau) - \frac{J}{2}(t+\tau)]} \\ -e^{2\pi i[\nu_A(t-\tau) - \frac{J}{2}(t+\tau)]} & 0 & 0 & e^{2\pi i[-\nu_B(t-\tau) - \frac{J}{2}(t+\tau)]} \\ 0 & -e^{2\pi i[\nu_A(t-\tau) + \frac{J}{2}(t+\tau)]} & -e^{2\pi i[\nu_B(t-\tau) + \frac{J}{2}(t+\tau)]} & 0 \end{pmatrix} \cdot \quad (20.29)$$

Наконец, для намагниченности имеем

$$\begin{aligned} \langle I_{yA} + I_{yB} \rangle &= \text{Sp}\{\hat{\chi}(t)(I_{yA} + I_{yB})\} = \\ &= -\{\cos[(2\pi\nu_A - \omega)(t - 2\tau)] + \cos[(2\pi\nu_B - \omega)(t - 2\tau)]\} \cos \pi J t \end{aligned} \quad (20.30)$$

(частоту ω здесь опять считаем ненулевой). Из этой формулы следует, что в момент времени $t = 2\tau$ формируется сигнал эха, амплитуда которого модулирована по закону $\cos(2\pi J t)$.

Простота результата (20.30) подсказывает, что его можно получить и без формализма матрицы плотности. Рассмотрим классическую намагниченность для спинов А. После действия первого импульса частоты ларморовой прецессии спинов есть $\Delta\omega_A = 2\pi\nu_A - \omega \pm \pi J$ (знак \pm соответствует резонансным частотам двух возможных для спина А переходов). К моменту времени τ набираются фазы $(2\pi\nu_A - \omega \pm \pi J)\tau$. Второй, 180-градусный импульс скачком меняет фазы, как это было показано для спина 1/2 на рис. 19.4. В настоящем случае этот импульс выполняет также еще одну функцию - он меняет знак у ядерной проекции спина В. Интуитивно понятно, что это приведет к перескоку резонансной частоты спина А в другое возможное положение. Математически это записывается как "инверсия" знака \pm после второго импульса, т.е. теперь $\Delta\omega_A = 2\pi\nu_A - \omega \mp \pi J$. Тогда в момент времени $t > \tau$ набранные фазы есть $\varphi_A = \pi - (2\pi\nu_A - \omega \pm \pi J)\tau + (2\pi\nu_A - \omega \mp \pi J)(t - \tau)$.

Аналогичное выражение должно иметь место и для фазы спинов В. Отсюда для намагниченности получаем

$$\tilde{M}_y(t) = \text{const} \{ \cos[(2\pi\nu_A - \omega)(t - 2\tau)] + \cos[(2\pi\nu_B - \omega)(t - 2\tau)] \} \cos \pi J t, \quad (20.31)$$

что полностью аналогично (20.30).

Как видно, спад сигнала эха с увеличением времени между импульсами τ может быть не монотонным, а модулированным по амплитуде (часто говорят о модуляции огибающей семейства сигналов эха, полученных при разных τ). Модуляция возникает, когда возбуждаются одновременно разные переходы, имеющие общие уровни энергии. Тогда для спина как бы существует "выбор", в каком переходе принять участие (так называемое *ветвление переходов*). Для системы АХ с каждого из уровней возможны по два разных перехода (см. рис. 10 из ч. I или рис. 18.5). Интерференция частот разных переходов и приводит к появлению модуляции. Частоты модуляции соответствуют разностям частот между разными переходами.

20.3. Твердотельное эхо

Диполь-дипольное взаимодействие между ядерными спинами в твердом теле оказывает существенное влияние на формирование сигнала спинового эха. Если это взаимодействие между разными ядрами (например, между ^1H и ^{13}C), то оно проявляет себя точно так же, как и любой другой источник неоднородного уширения (см. п. 19.3). Если же речь идет о взаимодействии между спинами одного сорта, которые могут одновременно возбуждаться импульсом, то ситуация коренным образом меняется. Действительно, пусть эхо возбуждается обычной двухимпульсной последовательностью $90^\circ - \tau - 180^\circ$. Второй импульс этой последовательности меняет не только фазу прецессии спинов, но и знак определяемого дипольным взаимодействием частотного сдвига, так как для каждого спина в паре после этого импульса партнер оказывается направленным в противоположную сторону, как и для спинов, связанных скалярным спин-спиновым взаимодействием (см. п. 20.2). Из-за большой величины диполь-дипольного взаимодействия частота

возникающей “модуляции” эха столь высока, что сигнал эха наблюдать становится невозможно.

Для наблюдения сигнала эха от спинов одного сорта, связанных попарным диполь-дипольным взаимодействием, применяется последовательность $90^\circ_x - \tau - 90^\circ_y$ (фазы первого и второго импульсов сдвинуты на 90°). Данная последовательность получила название твердотельного эха. Рассмотрим картину его возникновения.

Пусть имеется два эквивалентных спина $1/2$, связанных диполь-дипольным взаимодействием. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия в паре дается (7.9). Будем рассматривать его во вращающейся системе координат, причем пусть $\omega = \gamma_N H$. Преобразуем также (7.9) с учетом (1.18) следующим образом:

$$\tilde{H} = \frac{g_N^2 \beta_N^2}{2} \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3} \right) (3 I_x^A I_x^B - I^A I^B). \tag{20.32}$$

Далее для наших целей можно опустить скалярное произведение $I^A I^B$. Действительно, импульсы оставляют его инвариантным. Поэтому можно рассматривать упрощенный гамильтониан вида

$$\tilde{H} = a I_x^A I_x^B. \tag{20.33}$$

Расчет удобно проводить с использованием матрицы плотности. (В принципе возможен и несколько более громоздкий расчет на основе классической картины о движении векторов намагниченности.) Исходная матрица плотности дается выражением (20.4), операторы поворота даны (20.22) и (20.23). Расчет должен проводиться по общей формуле (20.26), сама же схема расчета полностью аналогична рассмотренному выше случаю гомоядерной системы АХ. В итоге для суммарной проекции оператора спина на ось \tilde{Y} в момент времени $t > \tau$ получаем

$$\langle I_y^A + I_y^B \rangle = \frac{P}{4} \cos(a(t - 2\tau)). \tag{20.34}$$

Отсюда видно, что при $t = 2\tau$ величина сигнала не зависит от значения a . Это и означает возникновение сигнала эха.

20.4. Модуляция сигналов электронного спинового эха

Практически важным случаем появления модуляции огибающей сигналов электронного спинового эха является наличие в твердых телах анизотропного диполь-дипольного взаимодействия. Уровни энергии и спектр ЭПР для этого случая рассмотрены в п. 9.3 (см. ч. I, рис. 21 и 22). Приведем их здесь еще раз (рис. 20.1; вверху уровни, внизу спектр).

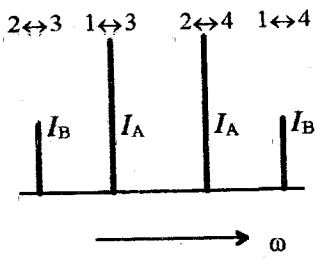
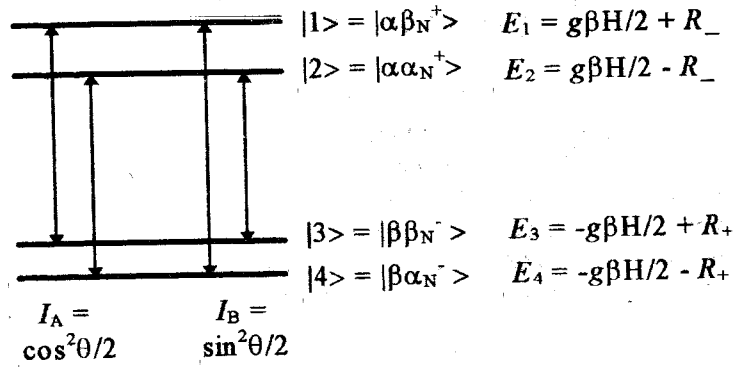


Рис. 20.1

В спиновой системе имеется четыре уровня. С каждого из уровней возможно два перехода (опять ветвление переходов). Отличие от рассмотренного в п. 20.2 случая состоит в том, что переходы разбиваются на две группы А и В, для каждой из

которых вероятности переходов различны (I_A и I_B указаны на рис. 20.1, все обозначения даны в гл. 9).

Рассмотрим действие двухимпульсной последовательности, формирующей сигнал эха: $90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ - эхо. В общем случае надо использовать общую формулу (20.26) для расчета матрицы плотности. Приведем здесь только конечный результат таких вычислений. Интенсивность сигнала эха есть:

$$\begin{aligned} -\tilde{M}_y(2\tau) = \\ = M_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta [1 - \cos 2R_- \tau - \cos 2R_+ \tau + \frac{1}{2} \cos 2(R_+ + R_-) \tau + \frac{1}{2} \cos 2(R_+ - R_-) \tau] \right\}. \end{aligned} \quad (20.35)$$

Видно, что сигнал эха модулирован с частотами R_- , R_+ , $R_+ + R_-$ и $R_+ - R_-$. Отметим, что эти частоты соответствуют всем возможным разностям резонансных частот в спектре ЭПР. Две последних частоты называются комбинационными гармониками. Множитель перед квадратной скобкой определяет амплитуду модуляции. Его явный вид:

$$\frac{1}{2} \sin^2 \theta = \frac{g_N^2 \beta_N^2 H^2 (T_{zx}^2 + T_{zy}^2)}{32 R_+^2 R_-^2}. \quad (20.36)$$

Отметим, что модуляция появляется только при анизотропном тензоре СТВ и зависит от ориентации.

Без использования матрицы плотности сравнительно просто модуляцию сигнала эха можно рассчитать в случае так называемого частичного возбуждения, когда импульсы действуют только на два каких-нибудь перехода. Пусть это будут переходы $1 \leftrightarrow 3$ (интенсивность I_A) и $2 \leftrightarrow 3$ (интенсивность I_B), что соответствует низкочастотной половине спектра ЭПР (см. рис. 20.1). Первый, 90° -градусный импульс создает в поперечной плоскости два вектора намагниченности. Их длины пропорциональны интенсивностям соответствующих переходов (отметим, что $I_A + I_B = 1$). Обозначим частоты их прецессии во вращающейся системе координат соответственно $\Delta\omega_A$ и $\Delta\omega_B$, а набираемые ими фазы φ_A и φ_B . К моменту времени τ (ср. рис. 19.4) $\varphi_A = \Delta\omega_A \tau$, $\varphi_B = \Delta\omega_B \tau$. Второй, 180° -градусный импульс

действует двояким образом. Во-первых, он изменяет фазы прецессии, как это было показано на рис. 19.4. Во-вторых, из-за наличия общего уровня и возникающего поэтому ветвления переходов этот импульс приводит к скачкообразному изменению частот прецессии от $\Delta\omega_A$ к $\Delta\omega_B$ и наоборот (ср. п. 20.2). Причем такой "перескок" происходит с вероятностью I_A или I_B (в гомоядерной системе АХ этот перескок происходил с единичной вероятностью). Поэтому после этого импульса каждый из векторов намагниченности расщепляется на два. Фазы и амплитуды всех четырех векторов суммированы в табл. 20.1.

Таблица 20.1

перед 2-м импульсом		после 2-го импульса	
фаза	амплитуда	фаза	амплитуда
$\Delta\omega_A \tau$	I_A	$\pi - \Delta\omega_A \tau + \Delta\omega_A(t - \tau)$	I_A^2
$\Delta\omega_A \tau$	I_A	$\pi - \Delta\omega_A \tau + \Delta\omega_B(t - \tau)$	$I_A I_B$
$\Delta\omega_B \tau$	I_B	$\pi - \Delta\omega_B \tau + \Delta\omega_B(t - \tau)$	I_B^2
$\Delta\omega_B \tau$	I_B	$\pi - \Delta\omega_B \tau + \Delta\omega_A(t - \tau)$	$I_A I_B$

Сигнал эха пропорционален сумме косинусов фаз после второго импульса в момент времени $t = 2\tau$, умноженных на соответствующие амплитуды:

$$\begin{aligned} -\tilde{M}_y(2\tau) &= M_0 \{ I_A^2 + I_B^2 + 2 I_A I_B \cos((\Delta\omega_A - \Delta\omega_B)\tau) \} = \\ &= M_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \sin^2 \theta (1 - \cos 2R_- \tau) \right\} \end{aligned} \quad (20.37)$$

(учтен явный вид показанных на рис. 20.1 интенсивностей I_A и I_B , а также величин энергий уровней). В данном случае сигнал эха модулирован с частотой R_- .

Из рассмотренного примера видно, что модуляция сигнала эха возникает из-за интерференции частот разных переходов (имеющих общие уровни).

В случае слабого СТВ $|T_{ij}| \ll |g_N| \beta_N H$ (20.35) принимает вид:

21.1. Линейный отклик

Эксперимент в спектроскопии в весьма общем виде можно представить в виде схемы, показанной на рис. 21.1.

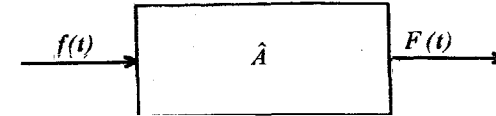


Рис. 21.1

Здесь некий сигнал $f(t)$ поступает на вход измерительной системы, на выходе которой он преобразуется в сигнал $F(t)$:

$$F(t) = \hat{A}f(t), \quad (21.1)$$

где \hat{A} - некоторый оператор. В магнитном резонансе функция $f(t)$ соответствует переменному полю $H_1(t)$, которое подается на спиновую систему в магнитном поле. Откликом на это воздействие $F(t)$ является сигнал, создаваемый прецессирующей намагниченностью (сигнал свободной индукции).

Будем считать, что для преобразования (21.1) выполняются определенные условия. Во-первых, пусть \hat{A} не зависит от времени (стационарная система). Далее будем рассматривать линейные системы. Это такие системы, для которых справедлив принцип суперпозиции

$$\hat{A}(f_1(t) + f_2(t)) = \hat{A}f_1(t) + \hat{A}f_2(t). \quad (21.2)$$

Введем понятие *импульсной характеристики* системы (или ее *импульсного отклика*). Ею называется функция

$$h(t) \equiv \hat{A}\delta(t), \quad (21.3)$$

$$\frac{-\tilde{M}_y(2\tau)}{M_0} \cong 1 - \frac{T_x^2 + T_y^2}{2g_N^2 \beta_N^2 H^2} \left[1 - 2 \cos \frac{T_{zz}}{2\hbar} \tau \cos \gamma_N H \tau + \frac{1}{2} \cos 2\gamma_N H \tau + \frac{1}{2} \cos \frac{T_{zz}}{\hbar} \tau \right]. \quad (20.38)$$

Здесь имеет место модуляция сигнала с зеемановской частотой и двойной зеемановской частотой. В полиориентированных средах из-за анизотропии T_{zz} амплитуда модуляции на зеемановской частоте с увеличением τ быстро затухает и в результате остается только модуляция на двойной частоте.

Полученные на эксперименте кривые модуляции сигнала эха подвергаются фурье-преобразованию. При этом в частотной области возникают пики, из положения которых можно определить тип ядра и константы СТВ.

Аналогичное модуляционное поведение сигнала имеет место и для стимулированного эха. Для наблюдения модуляции здесь варьируют время T между вторым и третьим импульсами. Важно, однако, отметить, что физическая причина появления модуляции здесь совсем иная, чем в случае первичного эха. Действительно, после второго импульса намагниченность направлена вдоль оси Z и об интерференции частот говорить не приходится, так как ларморова прецессия отсутствует. Модуляция появляется здесь из-за того, что первый и второй импульсы создают нестационарное состояние (т.е. зависящую от времени суперпозицию стационарных состояний гамильтониана). Поэтому в течение времени T происходят "квантовые биения". Третий импульс делает эти биения наблюдаемыми.

По сравнению с первичным эхом наблюдение модуляции в стимулированном эхе дает два преимущества. Во-первых, спад сигнала за счет релаксационных процессов в стимулированном эхе значительно медленнее, чем в первичном, т.к. в твердом теле время T_1 может на несколько порядков превышать время T_2 . Поэтому можно исследовать модуляцию сигнала до "больших" времен и соответственно улучшить точность фурье-спектров в частотной области. Во-вторых, в модуляции стимулированного эха отсутствуют комбинационные частоты, что упрощает интерпретацию.

где $\delta(t)$ - дельта-функция (т.е. бесконечно узкий сигнал). Будем также считать, что выполняется принцип причинности, т.е. при $t < 0$ $h(t) = 0$.

Для любой функции $f(t)$ справедливо формальное равенство

$$f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' f(t') \delta(t-t'). \quad (21.4)$$

Подставим на обе части этого равенства оператором \hat{A} . С учетом (21.2) и (21.3) получаем

$$F(t) = \hat{A}f(t) = \int_{-\infty}^t dt' f(t') h(t-t'). \quad (21.5)$$

Здесь мы также учли, что при $t' > t$ в силу принципа причинности $h(t-t') = 0$. В (21.5) делаем замену переменных $t - t' = \tau$. Получаем

$$F(t) = \int_0^{\infty} d\tau f(t-\tau) h(\tau), \quad (21.6)$$

т.е. откликом на произвольный входной сигнал является свертка этого сигнала и импульсной характеристики системы. Таким образом, импульсная характеристика линейной стационарной системы полностью определяет ее свойства.

Пусть теперь на вход подается гармонический сигнал $f(t) \sim \exp(-i\omega t)$. Тогда сигнал на выходе согласно (21.6) есть

$$F(t) \sim \exp(-i\omega t) H(\omega), \quad (21.7)$$

где

$$H(\omega) = \int_0^{\infty} d\tau \exp(i\omega\tau) h(\tau). \quad (21.8)$$

Отсюда видно, что на выходе также получается гармонический сигнал с той же частотой. От исходного сигнала он отличается множителем $H(\omega)$, который определяет изменение амплитуды и фазы выходного сигнала в зависимости от частоты ω . $H(\omega)$

называется *передаточной функцией* или *частотным откликом* системы. Обратным фурье-преобразованием (21.8) можно получить

$$h(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \exp(-i\omega t) H(\omega). \quad (21.9)$$

Таким образом, импульсный и частотный отклики системы получаются друг из друга с помощью фурье-преобразования. Обе эти функции полностью характеризуют свойства любой осуществляющей преобразование сигнала линейной стационарной системы.

21.2. Соответствие стационарных и фурье-спектров

В качестве измерительной системы, изображенной на рис. 21.1, будем рассматривать спиновую систему в магнитном поле. Рассмотрим отдельно случаи гармонического и импульсного входного сигнала.

В первом случае на систему подается в течение продолжительного времени переменное поле $H_1(t) = \text{const} \exp(-i\omega t)$. Откликом на это воздействие (функцию $f(t)$ в обозначениях п. 21.1) является сигнал прецессирующей намагниченности в лабораторной системе координат. В отсутствие насыщения система является линейной. Из (13.76) следует, что комплексные поперечные намагниченности в лабораторной системе координат и во вращающейся с частотой ω системе связаны между собой преобразованием

$$M_{\perp} = M_x + iM_y = (\tilde{M}_x(\omega) + i\tilde{M}_y(\omega)) \exp(-i\omega t), \quad (21.10)$$

т.е. комплексная поперечная намагниченность во вращающейся системе координат $\tilde{M}_{\perp}(\omega) = \tilde{M}_x(\omega) + i\tilde{M}_y(\omega)$ определяет амплитуду и фазу измеряемого сигнала прецессирующей намагниченности. Поэтому $\tilde{M}_{\perp}(\omega)$ можно отождествить с передаточной функцией системы.

Во втором случае на систему воздействуют коротким, близким к дельта-функции импульсом переменного поля.

Откликом вновь является сигнал свободной индукции, $M_{\perp}(t) = M_x(t) + iM_y(t)$, который на этот раз можно отождествить с импульсной характеристикой системы.¹ Мы можем воспользоваться установленной в п. 21.1 связью между передаточной функцией системы и ее импульсной характеристикой. Из (21.8) следует

$$\tilde{M}_{\perp}(\omega)|_{\text{не пр.}} = \text{const} \int_0^{\infty} dt \exp(i\omega t) M_{\perp}(t)|_{\text{имп.}} \quad (21.11)$$

Это равенство играет центральную роль в теории применения импульсных методов. Напомним, что форма спектра поглощения в стационарных условиях определяется как $\tilde{M}_y(\omega) = \text{Im}\{\tilde{M}_{\perp}(\omega)\}$. Таким образом, из равенства (21.11) следует, что эта форма в отсутствие насыщения совпадает с фурье-преобразованием ССИ. Т.е. запись спектра в стационарных условиях медленного прохождения магнитного поля (или частоты) регистрация ССИ после короткого импульса являются эквивалентными методами изучения спектров магнитного резонанса. Импульсные методы называются также методами фурье-спектроскопии.

При менее общих предположениях о свойствах системы связь (21.11) между спектром магнитного резонанса и ССИ была установлена ранее (см. (19.2)).

Напомним общие формулы прямого и обратного фурье-преобразований:

¹ Хотя в импульсных экспериментах линейность системы спинов по отношению к внешнему воздействию (поле H_1) для M нарушается (углы поворота этого вектора сравнимы с π и поэтому компоненты M линейной функцией этих углов и поля H_1 уже не являются), эта нелинейность влияет только на начальные условия. В дальнейшем намагниченность прецессирует в отсутствие H_1 , уравнение же движения линейно относительно M .

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (21.12)$$

$$f(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega.$$

В частности, затухающему по экспоненциальному закону гармоническому сигналу во временной области соответствует лоренцева форма линии в частотной

$$\frac{1}{\pi} \frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-|t|/T_2 - i\omega_0 t) \exp(i\omega t) dt, \quad (21.13)$$

а незатухающему гармоническому сигналу ($T_2 = \infty$) соответствует дельта-функция

$$\delta(\omega - \omega_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\omega - \omega_0)t] dt. \quad (21.14)$$

Фурье-спектроскопия обладает рядом важных преимуществ по сравнению со стационарной. Как будет показано в п. 21.3, здесь достигается существенное улучшение чувствительности. Другое преимущество состоит в весьма значительном расширении возможностей, предоставляемых здесь для расшифровки сложных спектров и для выяснения связи между разными спектральными линиями. Эти возможности связаны главным образом с двумерной спектроскопией, о которой речь пойдет в п. 21.4 и далее.

21.3. Выигрыш в чувствительности

Рассмотрим некоторый спектр ЯМР, состоящий из группы линий (рис 21.2). Ширину самой узкой линии обозначим за δ . Полная ширина пусть будет Δ . Как уже говорилось в п. 21.2, получить этот спектр можно двумя разными путями - в импульсном и стационарном эксперименте.

В импульсном эксперименте на спиновую систему воздействуют 90-градусным импульсом переменного поля, регистрируют ССИ, который затем подвергают фурье-преобразованию. В стационарном осуществляется медленное прохождение магнитного поля при непрерывном воздействии слабого переменного поля резонансной частоты.

Оказывается, при одинаковом времени проведения эксперимента чувствительности импульсного и стационарного методов соотносятся примерно как $\sqrt{\Delta/\delta}$. В этом можно убедиться с помощью следующих простых рассуждений. Рассмотрим сначала импульсный эксперимент, в котором весь спектр возбуждается целиком воздействием жесткого импульса. Для этого импульса $\omega_1 \gg \Delta$ и $1/t_p \gg \Delta$ (см. п. 19.1). Так как фурье-образ такого импульса содержит набор частот в интервале примерно от $\omega - 1/t_p$ до $\omega + 1/t_p$, его действие можно понимать как одновременное включение

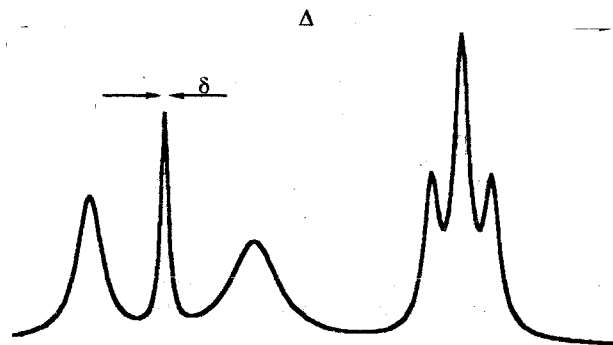


Рис. 21.2

множества стационарных источников переменного магнитного поля с частотами, покрывающими весь спектр. Медленное же прохождение в стационарном эксперименте можно представить как последовательное переключение этих источников. Чтобы добиться разрешения всех линий в спектре, переключаться они должны с шагом δ , на это уйдет время в Δ/δ число раз большее, чем в предыдущем случае. Так как отношение сигнал/шум

пропорционально корню из числа накоплений, отсюда и получаем указанное соотношение.

Для точного вычисления отношения чувствительностей необходимо учесть и некоторые другие факторы, например, время T_1 и период следования импульсов в импульсном методе. Отметим, что в ЭПР этот период в силу технических причин обычно на несколько порядков превышает оптимальный. Поэтому в ЭПР выигрыша чувствительности не достигается, проведенное рассмотрение имеет смысл только для ЯМР.

Таким образом, при изучении спектров, состоящих из распределенных в широком интервале узких линий, импульсные методы в ЯМР могут оказаться существенно чувствительнее стационарных. Появление импульсных методов сделало возможной регистрацию спектров многих ядер, включая редкие, но важные ядра ^{13}C и ^{15}N .

21.4. Двумерная фурье-спектроскопия

Спектры ЯМР сложных органических молекул содержат большое количество линий, что делает их анализ весьма сложной задачей. Оказалось, что этот анализ можно существенно облегчить, если проводить двумерное фурье-преобразование сигнала, полученного в виде функции двух временных переменных. Разработанные методы называются двумерной фурье-спектроскопией ЯМР. В настоящее время существующие здесь варианты принято подразделять на три основных класса.

1. **Двумерное разделение взаимодействий (J-спектроскопия)** предназначена для разнесения по разным частотным осям таких взаимодействий, как химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие.

2. **Корреляционная спектроскопия** используется с целью установления наличия между исследуемыми ядрами спин-спинового взаимодействия, обмена и ядерного эффекта Оверхаузера. Этот тип измерений решает такой же круг задач, что и двойной резонанс (см. гл. 17).

3. **Многоквантовая спектроскопия** используется с целью регистрации и изучения многоквантовых переходов (см. п. 4.2 и п. 15.3).

Здесь мы рассмотрим некоторые примеры, относящиеся к первому и второму классу экспериментов. Отметим также, что ряд методов **ЯМР-томографии** также может быть отнесен к двумерному (или даже трехмерному) типу экспериментов.

21.5. Двумерное разделение химических сдвигов и скалярных взаимодействий (J-спектроскопия)

Будем рассматривать протонную систему AX с гамильтонианом (в единицах частоты)

$$\hat{H} = -\nu_A I_z^A - \nu_B I_z^B + J I_z^A I_z^B. \quad (21.15)$$

Спектр ЯМР состоит из четырех линий, расположенных на частотах $\nu_A \pm J/2$ и $\nu_B \pm J/2$, которые мы будем считать бесконечно узкими. Пусть имеется изображенная на рис. 21.3 обычная двухимпульсная последовательность, формирующая сигнал первичного спинного эха.

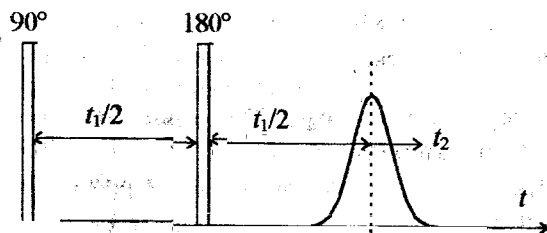


Рис. 21.3

Сигнал, измеренный в момент t_2 , есть функция двух указанных на рис. 21.3 времен $S = S(t_1, t_2)$. Величина этого сигнала в пренебрежении релаксацией дается (20.31). В используемых здесь обозначениях

$$S(t_1, t_2) = \text{const} \{ \cos(2\pi\nu_A t_2) + \cos(2\pi\nu_B t_2) \} \cos[\pi J(t_1 + t_2)]. \quad (21.16)$$

В двумерной фурье-спектроскопии функция $S(t_1, t_2)$ подвергается двукратному преобразованию фурье:

$$F(\nu_1, \nu_2) = \int dt_1 e^{2\pi i \nu_1 t_1} \int dt_2 e^{2\pi i \nu_2 t_2} S(t_1, t_2). \quad (21.17)$$

С учетом (21.14) получаем, что $F(\nu_1, \nu_2)$ описывает появление четырех пиков на плоскости (ν_1, ν_2) (если ограничиться только положительными частотами ν_2)

$$F(\nu_1, \nu_2) \sim \delta(\nu_1 \pm J/2) \delta(\nu_2 - \nu_A \pm J/2) + \delta(\nu_1 \pm J/2) \delta(\nu_2 - \nu_X \pm J/2). \quad (21.18)$$

Графически эти пики показаны на рис. 21.4.

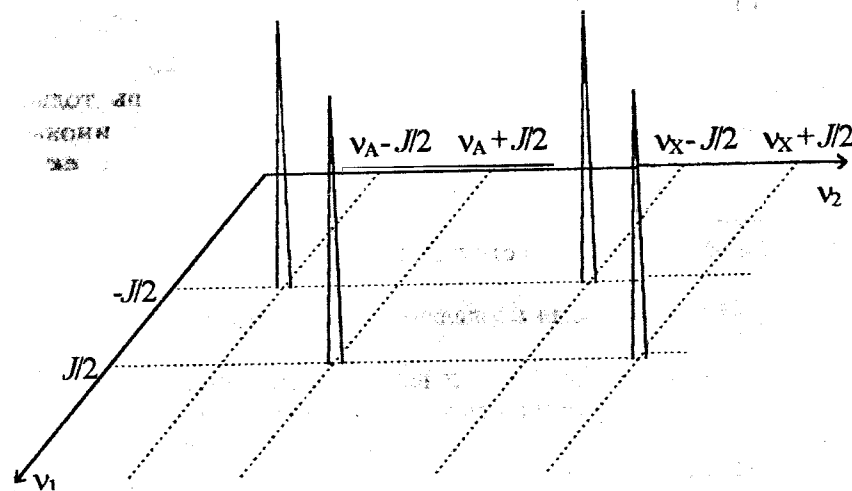


Рис. 21.4

Отметим, что проекция пиков на ось ν_2 представляет собой обычный спектр ЯМР системы AX. Как мы видим, в двухмерном спектре число линий остается таким же, что и в одномерном; но линии как бы "разъезжаются" по плоскости.

Положение пиков на плоскости частот показано на рис. 21.5а. После замены переменных $\nu'_1 = \nu_1$, $\nu'_2 = \nu_2 - \nu_1$ (поворот на 45°) получаем картину, изображенную на рис. 21.5б.

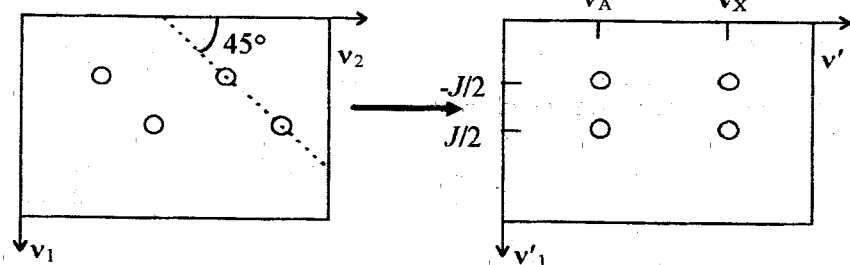


Рис 21.5а

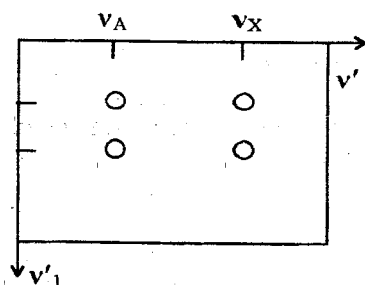


Рис. 21.5б

Вдоль оси ν'_2 положение пиков определяется теперь только химсдвигом. Вдоль другой (ν'_1) - только спин-спиновым взаимодействием. Таким образом, в двумерном спектре произошло разделение химических сдвигов и спин-спиновых взаимодействий. Это обстоятельство может существенно улучшить интерпретацию сложных спектров.

21.6. Двумерная корреляционная спектроскопия

В настоящее время большое распространение получила двумерная спектроскопия корреляции химических сдвигов, или просто корреляционная спектроскопия. В английском языке используется сокращение COSY (Correlation Spectroscopy). Здесь в двумерных спектрах содержится информация о наличии взаимодействия между различными ядрами. Если, например, два ядра А и Х связаны взаимодействием, в двумерном спектре появляются соответствующие пики.

Ядра А и Х могут принадлежать к одному типу (гомоядерная спектроскопия), могут быть различными (гетероядерная). Тип взаимодействия также может быть различным: спин-спиновое взаимодействие, химический обмен, кросс-релаксация (релаксация, включающая изменение

спиновых состояний для разных типов спинов в многоспиновой системе, в качестве примера см. п.17.1), а в анизотропных средах и диполь-дипольное взаимодействие. В зависимости от типа взаимодействия используются разные постановки эксперимента. Для иллюстрации возможностей метода здесь мы рассмотрим случай спин-спинового взаимодействия между различными ядрами (например ^1H и ^{13}C).

Импульсная последовательность в базовом эксперименте (возможны модификации) показана на рисунке 21.6.

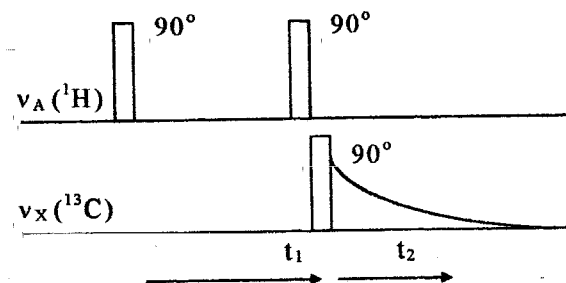


Рис. 21.6

Импульсы подаются на двух частотах - ν_A (рис. 21.6,верху, ядра ^1H) и ν_X (внизу, ядра ^{13}C). Импульс внизу следует сразу после 2-го импульса сверху. В момент времени t_2 производится измерение сигнала свободной индукции на частоте ν_X (т.е. ядер ^{13}C). Все импульсы подаются вдоль оси \tilde{X} вращающейся системы координат.

Воспроизведем здесь еще раз схему уровней системы АХ (ср. п. 4.2), с указанием их энергий (в единицах частоты) и населенностей (N_i) в условиях равновесия и высокотемпературном приближении. Для описания населенностей введем обозначения $p = g_A \beta_N / 2kT$ и $q = g_X \beta_N / 2kT$. Схема уровней показана на рис. 21.7. Общее число частиц обозначено N . Два перехода слева соответствуют резонансу ядер А и происходят на частотах $\nu_A \pm J/2$, два

перехода справа соответствуют резонансу ядер X и происходят на частотах $\nu_X \pm J/2$.

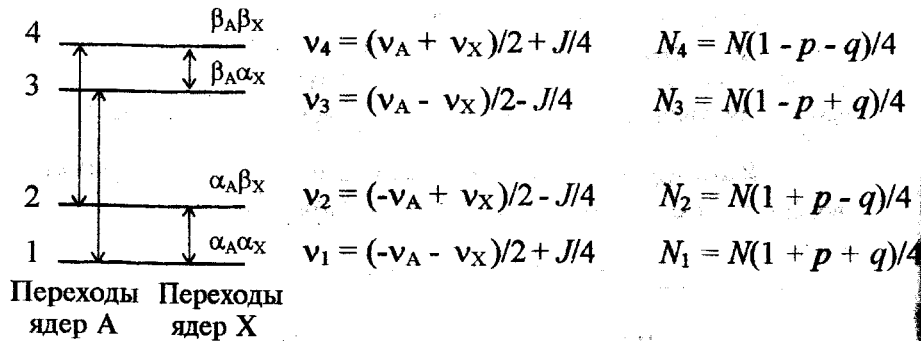


Рис. 21.7

Первый импульс создает в плоскости $\tilde{x}\tilde{y}$ вращающейся системы координат два вектора намагниченностей, вращающихся с частотами $\nu_A \pm J/2$. Знак “минус” здесь соответствует переходу $3 \leftrightarrow 1$, знак “плюс” переходу $2 \leftrightarrow 4$. Длины обоих векторов одинаковы и пропорциональны $2pN/4$ (разность населенностей для этих пар уровней). Поэтому проекции векторов на ось \tilde{Y} в момент времени t пропорциональны соответственно $2p(N/4)\cos(2\pi(\nu_A \pm J/2)t)$. Продольная же намагниченность после первого импульса равна нулю (процессы релаксации мы здесь не учитываем).

После действия второго импульса возникают продольные намагниченности, пропорциональные соответственно $-2p(N/4)\cos(2\pi(\nu_A \pm J/2)t_1)$. Так как продольная намагниченность прямо пропорциональна разности населенностей уровней, то для населенностей после второго импульса имеем

$$\begin{aligned} N_2 - N_4 &= -(N/4)2p \cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1), \\ N_1 - N_3 &= -(N/4)2p \cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1). \end{aligned} \quad (21.19)$$

В то же время, так как возбуждаемые переходы не содержат общих уровней, суммарные населенности уровней 1 и 3 и уровней 2 и 4 должны сохраняться, т.е.

$$\begin{aligned} N_2 + N_4 &= (N/4)(2 - 2q), \\ N_1 + N_3 &= (N/4)(2 + 2q). \end{aligned} \quad (21.20)$$

Из (21.19) и (21.20) получаем, что после второго импульса населенности уровней будут равны

$$\begin{aligned} N_4 &= (N/4)\{1 - q + p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1)\}, \\ N_3 &= (N/4)\{1 + q + p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\}, \\ N_2 &= (N/4)\{1 - q - p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1)\}, \\ N_1 &= (N/4)\{1 + q - p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\}. \end{aligned} \quad (21.21)$$

Отсюда получаем, что продольные намагниченности для двух переходов $1 \leftrightarrow 2$ и $3 \leftrightarrow 4$ ядер X изменились и теперь пропорциональны разностям населенностей:

$$\begin{aligned} N_1 - N_2 &= (N/4)\{2q + p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1) - p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\}, \\ N_3 - N_4 &= (N/4)\{2q - p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1) + p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\}. \end{aligned} \quad (21.22)$$

Наконец, 90-градусный импульс, действующий на намагниченность ядер X, (см. рис. 21.6) создает два вектора поперечной намагниченности, вращающихся в плоскости $\tilde{x}\tilde{y}$ с частотами $\nu_X - J/2$ для перехода $1 \leftrightarrow 2$ и $\nu_X + J/2$ для перехода $3 \leftrightarrow 4$. Поэтому измеряемый ССИ ядер X можно представить как

$$\begin{aligned} S(t_1, t_2) &\sim \\ &\sim \{2q + p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1) - p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\} \exp(2\pi i(\nu_X - J/2)t_2) + \\ &+ \{2q - p\cos(2\pi(\nu_A + J/2)t_1) + p\cos(2\pi(\nu_A - J/2)t_1)\} \exp(2\pi i(\nu_X + J/2)t_2) \end{aligned} \quad (21.23)$$

(сигнал записан в комплексном виде, ср. (19.1)). Двумерное фурье-преобразование от времен t_1 и t_2 выражения (21.23) по частотам $2\pi\nu_1$ и $2\pi\nu_2$ соответственно приведет к появлению шести пиков (учитывая только пики для положительных частот) на следующих частотах:

$$(\nu_1, \nu_2) = (0, \nu_X - J/2), (\nu_A + J/2, \nu_X - J/2), (\nu_A - J/2, \nu_X - J/2), \\ (0, \nu_X + J/2), (\nu_A + J/2, \nu_X + J/2), (\nu_A - J/2, \nu_X + J/2). \quad (21.24)$$

Причем, как это следует из знаков в (21.23), два из этих пиков (их координаты здесь подчеркнуты) имеют отрицательную интенсивность. Положение пиков на плоскости $\nu_1\nu_2$ показано на рис. 21.8.

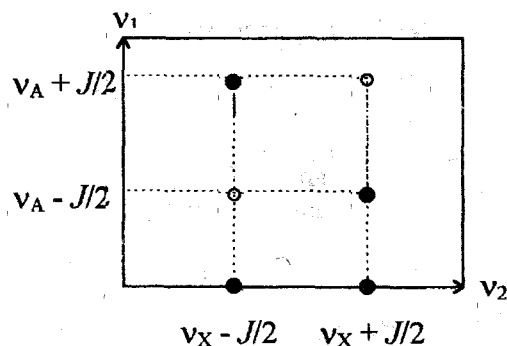


Рис. 21.8

Положительные пики показаны заполненными кружками, отрицательные - пустыми.

Отметим, что проекции полученных пиков на оси ν_1 и ν_2 дают одномерные спектры ЯМР ядер А и Х соответственно (опуская пики на нулевой частоте для ядер А).

Если взаимодействие между ядрами А и Х отсутствует, т.е. $J = 0$, то положительные и отрицательные пики "рекомбинируют" и в итоге остается лишь одна линия для ядер Х с координатами $(0, \nu_X)$. Такой результат очевиден с самого начала, так как при $J = 0$ ядра Х, сигнал которых изучается, никак "не знают" о присутствии ядер А.

Таким образом, наличие пиков в двумерной картине говорит о наличии взаимодействия между данными ядрами. Здесь мы рассматривали спин-спиновое взаимодействие, но аналогичный подход возможен и при изучении других типов взаимодействий между ядрами (см. выше).

21.7. Фурье-интроскопия в ЯМР-томографии

ЯМР-томография - это основанный на ЯМР метод изучения внутренней структуры тел. Важнейшей областью его применения является медицина, где он используется для тех же целей, что и известный всем метод рентгеновского просвечивания. Преимуществом ЯМР-томографии здесь является полная безвредность обследования и получение в ряде случаев более контрастного изображения.

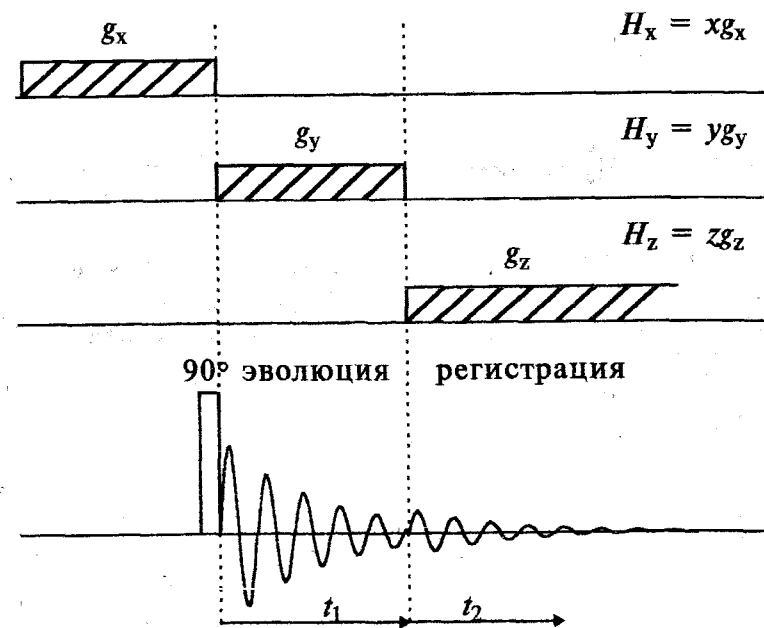


Рис. 21.9

Простейшим вариантом применения метода является использование градиентов магнитного поля. Тогда резонанс будет наблюдаться только для определенной части образца. В современных ЯМР-томографах используются импульсные градиенты поля в сочетании с методами фурье-спектроскопии. Наиболее часто используется так называемый метод фурье-интроскопии. Временная схема этого метода показана на рис. 21.9.

Вначале на образец воздействуют импульсным градиентом поля вдоль оси X. Перед окончанием его действия включается 90-градусный импульс с угловой несущей частотой ω . Этот импульс является селективным в том смысле, что он возбуждает только спины, находящиеся вблизи некоей плоскости yz, определяемой уравнением $x = x_0$, где $x_0 = \omega/\gamma g_x$. Далее прикладываются еще два градиента вдоль осей Y и Z, как это показано на рис. 21.9. Во время действия последнего градиента производится регистрация ССИ. Измеряемый сигнал зависит от двух показанных на рис. 21.9 времен t_1 и t_2 и пропорционален

$$S(t_1, t_2) = S(0, 0) \iint n(x_0, y, z) dy dz \exp\{i\gamma_N(yg_y t_1 + zg_z t_2)\}, \quad (21.25)$$

где $n(x_0, y, z)$ - плотность спинов в точке (x_0, y, z) . Как видно из (21.25), измеряемый сигнал $S(t_1, t_2)$ является фурье-преобразованием этой плотности. Поэтому последнюю можно определить путем обратного преобразования.

Чтобы набрать массив значений $S(t_1, t_2)$, указанную импульсную последовательность повторяют много раз с разными значениями t_1 (время t_2 , как это понятно, сканируется каждый раз полностью). Обычно t_1 фиксируют, а меняют величину градиента g_y . Из (21.25) следует, что изменение t_1 и изменение g_y с формальной точки зрения эквивалентны. Второй способ, однако, более предпочтителен из-за меньшего влияния процессов релаксации.

1. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
2. Сликтер Ч. Основы магнитного резонанса. М.: Мир, 1967.
3. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973.
4. Бажин Н.М., Салихов К.М. Релаксация свободных радикалов в жидкости. Новосибирск: НГУ, 1973.
5. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. М.: Наука, 1974.
6. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978.
7. Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977.
8. Салихов К.М., Семенов А.Г., Цветков Ю.Д. Электронное спиновое эхо и его применение. Новосибирск: Наука, 1976.
9. Кузнецов А. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
10. Бакс Э. Двумерный ядерный магнитный резонанс в жидкости. Новосибирск: Наука, 1989.
11. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. ЯМР в одном и двух измерениях. М.: Мир, 1990.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Часть II. СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ	
Глава 13. Уравнения Блоха	5
13.1. Движение магнитного момента	5
13.2. Уравнения Блоха	7
13.3. Вращающаяся система координат, эффективное поле	7
13.4. Классическое описание резонанса	9
13.5. Стационарное решение уравнений Блоха	12
13.6. Поглощаемая мощность	14
13.7. Комплексная восприимчивость	14
13.8. Форма линии и насыщение	15
Глава 14. Форма линии и молекулярное движение	18
14.1. Эффекты обмена в спектрах магнитного резонанса	18
14.2. Модифицированные уравнения Блоха	21
14.3. Медленный обмен	25
14.4. Быстрый обмен	26
14.5. Обмен по нескольким положениям	27
Глава 15. Спиновая релаксация	31
15.1. Продольная и поперечная релаксация	31
15.2. Продольная релаксация в двухуровневой системе	31
15.3. Матрица плотности и фазовая когерентность состояний	36
15.4. Поперечная релаксация в двухуровневой системе	39
15.5. Адиабатическая релаксация в векторной модели	42
15.6. Однородная и неоднородная ширины линий	46
Глава 16. Механизмы спиновой релаксации	47
16.1. Анизотропия химического сдвига в ЯМР	47
16.2. Анизотропия g -тезора и тензора СТВ в ЭПР	48
16.3. Метод спиновых зондов и меток	54
16.4. Релаксация населенностей в трехуровневой системе	55
16.5. Диполь-дипольная релаксация ядер	58
16.6. Квадрупольная релаксация ядер	60
16.7. Релаксация за счет расщепления в нулевом поле в ЭПР	61
16.8. Понятие о спин-вращательном взаимодействии	62

Приложение. Средние значения произведений элементов тензоров для вращающейся молекулы	63
Глава 17. Двойной резонанс	67
17.1. Эффект Оверхаузера	67
17.2. Двойной электрон-ядерный резонанс	70
17.3. Подавление спин-спинового взаимодействия в ЯМР	73
Глава 18. Химическая поляризация электронов и ядер	77
18.1. Химическая поляризация и ее механизмы	77
18.2. Радикальная пара, поляризация электронов	79
18.3. Синглет-триплетная конверсия в радикальной паре, поляризация ядер	83
18.4. Влияние магнитного поля на скорость химических реакций	87
18.5. Оптическое детектирование ЭПР радикальных пар	88

Часть III. ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

Глава 19. Свободная индукция и спиновое эхо	90
19.1. Угол поворота, неселективное и селективное возбуждение	90
19.2. Спад свободной индукции	91
19.3. Спиновое эхо	94
19.4. Метод Карра-Парселла	96
19.5. Расчет движения намагниченности для произвольных импульсов	97
19.6. Стимулированное эхо	99
19.7. Метод насыщения (инверсии) - восстановления	100
19.8. Перенос насыщения	102
Глава 20. Квантовомеханическое описание импульсных экспериментов	105
20.1. Формализм матрицы плотности	105
20.2. Спиновое эхо в системе двух слабосвязанных протонов	111
20.3. Твердотельное эхо	113
20.4. Модуляция сигналов электронного спинового эха ...	115
Глава 21. Фурье-спектроскопия и двумерная фурье-спектроскопия	119
21.1. Линейный отклик	119
21.2. Соответствие стационарных и фурье-спектров	121

21.3 Выигрыш в чувствительности	123
21.4 Двумерная фурье-спектроскопия	125
21.5 Двумерное разделение химических сдвигов и скалярных взаимодействий (<i>J</i> -спектроскопия)	126
21.6. Двумерная корреляционная спектроскопия	128
21.7. Фурье-интроскопия в ЯМР-томографии	133
Рекомендуемая литература	135

Сергей Андреевич Дзюба

ОСНОВЫ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть II СПИНОВАЯ ДИНАМИКА И РЕЛАКСАЦИЯ

Часть III ИМПУЛЬСНЫЕ МЕТОДЫ

Учебное пособие

Подписано в печать 7 февраля 1997 г.

Формат 60×84/16

Уч.-изд. л. 8,1

Тираж 150 экз.

Заказ N 55.

Цена 6 000 р.

Редакционно-издательский отдел Новосибирского госуниверситета,
участок оперативной полиграфии НГУ; 630090, Новосибирск-90,
ул. Пирогова, 2.